

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS LIBRES DE PLOMO PARA SU APLICACIÓN EN UN MOTOR PIEZOELÉCTRICO ULTRASÓNICO

Autor: Florencia Alejandra Gibbs

florenciagibbs@gmail.com

DNI 35619657 , Legajo 8286

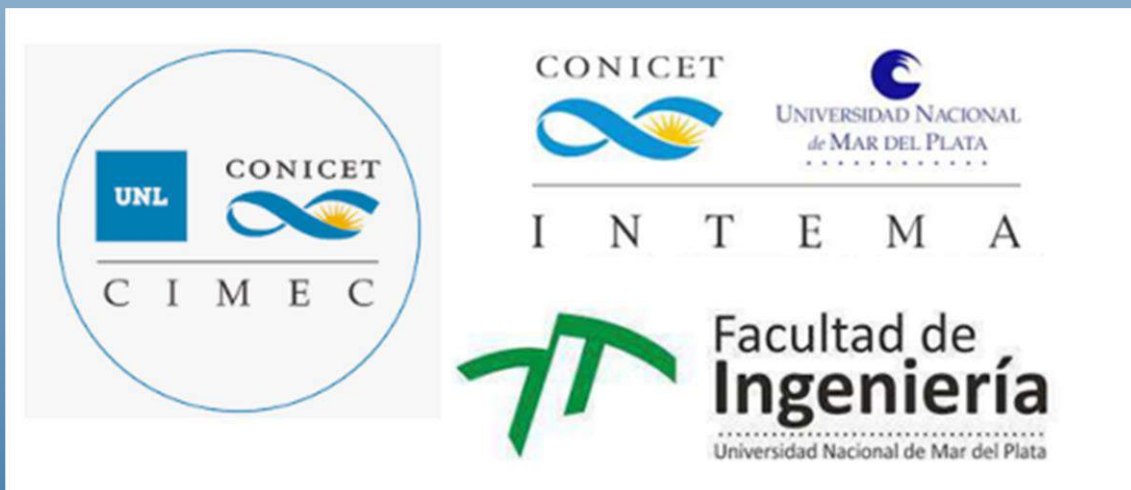
Director: Dr. Leandro Ramajo (lramajo@fi.mdp.edu.ar)

Co-director: Dr. Federico José Cavalieri (cavafede@gmail.com)

Ing. Mauro Difeo (maurodifeo@fi.mdp.edu.ar)

Mar del Plata, Julio 2022

UNMDP - Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS LIBRES DE PLOMO PARA SU APLICACIÓN EN UN MOTOR PIEZOELÉCTRICO ULTRASÓNICO

Autor: Florencia Alejandra Gibbs

florenciagibbs@gmail.com

DNI 35619657 , Legajo 8286

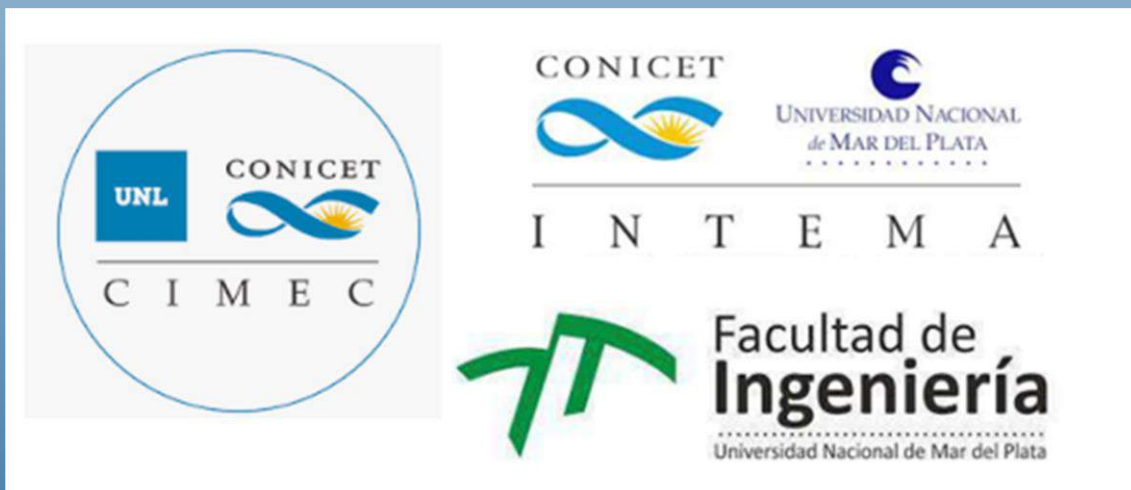
Director: Dr. Leandro Ramajo (lramajo@fi.mdp.edu.ar)

Co-director: Dr. Federico José Cavalieri (cavafede@gmail.com)

Ing. Mauro Difeo (maurodifeo@fi.mdp.edu.ar)

Mar del Plata, Julio 2022

UNMDP - Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales



Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por acompañarme en este camino y en todos los aspectos de mi vida, por su apoyo, su aliento y contención en los momentos en lo que perdí la confianza en mí, sin ellos no podría haber llegado a lograr mis objetivos. En especial a mi mamá, que me acompañó en los momentos buenos y no tan buenos, que siempre se levantó a cebarme mate para que mis días de estudio sean más llevaderos y me ayudó a ver las cosas de manera más positiva.

A mis amigos de la facultad, porque siempre que los necesité estuvieron ahí, tuve mucha suerte de haberlos cruzado en mi camino, y a mis amigas de la vida por ser mi distracción, por sus consejos, su cariño y amistad que es tan importante para mí.

A mi director Leandro Ramajo, por haber aceptado realizar este proyecto conmigo, por orientarme y especialmente por sus ganas y buena predisposición siempre. A mi co-director Federico Cavalieri por su paciencia, su enseñanza y por dedicar tantas horas a ayudarme en un campo desconocido para mí. Realmente fue un honor haber aprendido de ustedes y de sus conocimientos en este tiempo de trabajo que compartimos.

A Mauro Difeo, con quien compartí tanto tiempo en el laboratorio, muchas gracias por estar siempre para ayudarme y por hacer que me sienta tan cómoda desde el primer día, sin él este año de trabajo definitivamente no hubiese sido lo mismo.

A Javier Camargo, por sus charlas, su compañía y por estar dispuesto a darme una mano cuando lo necesitaba.

Todos formaron parte de una de las etapas más importantes de mi vida y me sostuvieron en este tiempo, lo valoro mucho y lo guardo en mi corazón siempre.

Contenido

CONTENIDO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	V
1. CAPÍTULO I	4
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. <i>MATERIALES CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS</i>	4
1.2. <i>MATERIALES FERROELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA</i>	11
1.2.1. Titanato de Bario (BaTiO ₃)	11
1.2.2. Materiales ferroeléctricos basados en PbO	13
1.3. <i>CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO</i>	15
1.3.1. Cerámicos de niobato de sodio y potasio (KNN)	16
1.4. <i>APLICACIONES DE LAS CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS</i>	21
1.4.1. Piezo actuadores	21
1.4.1.1. Motores piezoeléctricos ultrasónicos	21
1.5. <i>MÉTODO DE LOS ELEMENTOS FINITOS</i>	24
1.6. <i>OBJETIVO GENERAL</i>	27
2. CAPÍTULO II	30
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
2.1. <i>SÍNTESIS DE LOS POLVOS CERÁMICOS</i>	30
2.2. <i>CONFORMADO DE LOS POLVOS Y SINTERIZADO DE LAS PIEZAS</i>	33
2.3. <i>MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</i>	36
2.3.1. Medidas de densidad (método de Arquímedes)	36
2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	37
2.3.3. Caracterización microestructural	38
3. CAPÍTULO III	44
3. MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS APLICADO A UN MATERIAL PIEZOELÉCTRICO	44
4. CAPÍTULO IV	65
4. INTRODUCCIÓN	65
4.2. <i>RESULTADOS OBTENIDOS</i>	66
5. CAPÍTULO V	80
5. INTRODUCCIÓN	80

5.1. ANÁLISIS POR ELEMENTOS FINITOS DE LA CERÁMICA BASE KNL-NTS PARA SU APLICACIÓN EN UN MOTOR PIEZOELÉCTRICO 81

5.2. CONCLUSIONES..... 90

6. CAPÍTULO VI 92

6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO A FUTURO 92

6.1. CONCLUSIONES GENERALES..... 92

6.2. TRABAJO A FUTURO 93

Índice de Figuras

Figura 1.1. Interrelación entre los grupos puntuales de simetría y los fenómenos de piezoferroelectricidad	5
Figura 1.2. Dependencia de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura de un material ferroeléctrico a través de la transición de fase ferro-paraeléctrica	6
Figura 1.3. Estructura de dominios en una cerámica piezoeléctrica (a) antes de polarizar (b) después de polarizar	7
Figura 1.4. Ciclo de histéresis ferroeléctrico	8
Figura 1.5. Curva de porcentaje de deformación de un material con comportamiento ferroeléctrico	9
Figura 1.6. Celda unidad de la estructura perovskita	11
Figura 1.7. Transiciones de fase de la estructura perovskita del BaTiO ₃ con la variación de la permitividad en función de la temperatura	13
FIGURA 1.8. DIAGRAMA DE FASES DEL PZT (FR(AT): FASE ROMBOÉDRICA DE ALTA TEMPERATURA, FR(BT): FASE ROMBOÉDRICA DE BAJA TEMPERATURA, PC: FASE CÚBICA PARAELECTRICA , FT: FASE TETRAGONAL).....	14
Figura 1.9. Diferencia entre un comportamiento polimórfico de fase (PF) y límite de fase	18
Figura 1.10.(a) Respuesta piezoeléctrica d ₃₁ para las composiciones LF, medidas a 25 °C como función del contenido de Li ⁺ y Ta ⁵⁺ en la composición [(K _{0,5} Na _{0,5}) _{1-x} Li _x](Nb _{1-y} Ta _y)O ₃ (b) Comparación de la constante piezoeléctrica d ₃₃ a 25 °C en función de T _c para las cerámicas LF y algunos valores de las cerámicas basadas en PZT	19
Figura 1.11. Esquema de la conversión topoquímica de la estructura laminar de bismuto BiNN5 a la estructura laminar de NaNbO ₃	20
Figura 1.12. Esquema de motor piezoeléctrico lineal	22
Figura 1.13. Proceso de discretización..	25
Figura 1.14. Diagrama de flujo de los procedimientos de implementación típicos para el análisis MEF..	26
Figura 2.1. Perfil de calcinación empleado para el polvo cerámico de composición KNL-NTS	32
Figura 2.2. Perfil de temperaturas empleados en el proceso de sinterización	34
Figura 2.3. Esquema representativo de la etapa experimental.....	35
Figura 2.4. Esquema de las componentes de un espectrómetro Raman	40
Figura 2.5. Esquema de las medidas ferroeléctricas en función de la temperatura	42
Figura 3.1. Elemento tetraédrico.....	51
Figura 3.2. Elementos con funciones de forma	52
Figura 3.3. Diagrama de la estructura de la placa piezoeléctrica	57
Figura 3.4. Análisis de los modos de vibración de (a) primer orden (b) segundo orden (c) quinto orden (d) octavo orden	60
Figura 3.5. Diagrama del proceso de optimización utilizado en técnicas basadas en el MEF	62

Figura 3.6. Curva experimental vs ajustada.....	63
Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de los polvos de KNL-NTS.....	67
Figura 4.2. Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47°	67
Figura 4.3. Espectros Raman correspondientes al sistema KNL-NTS	69
Figura 4.4. Ampliación del espectro Raman de las cerámicas KNL-NTS (a) Rango entre 500 y 700cm^{-1} (b) Rango entre 100 y 400cm^{-1}	70
Figura 4.5. Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas con distinto contenido de Sb (a) $X=0.04$, (b) $X=0.02$ y (c) $X=0.00$	71
Figura 4.6. Análisis EDS de la cerámica con distinto contenido de Sb (a) $X=0.04$, (b) $X=0.02$ y (c) $X=0.00$.	72
Figura 4.7. (a) Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ') a 10KHz con la temperatura de las cerámicas de KNL-NTS (b) Curvas de tangente de pérdidas dieléctrica ($\tan(\delta)$) a 10KHz en función de la temperatura de las cerámicas KNL-NTS	74
Figura 4.8. Ciclos de histéresis de las cerámicas de KNL-NTS al mayor campo soportado	76
Figura 4.9. Curva de impedancia en función de la frecuencia	77
Figura 5.2. Placa piezocerámica con sus dimensiones	83
Figura 5.3. Placa piezocerámica con mallado	84
Figura 5.4. Actuador ultrasónico piezocerámico	84
Figura 5.5. Diseño básico de la traslación accionada por el piezoconductor	85
Figura 5.6. Simulación mediante MEF	86
Figura 5.7. (a) X- Desplazamiento nodal (b) Y-Desplazamiento nodal.....	86
Figura 5.8. Amplitud relativa de la cara superior obtenida mediante el MEF	87
Figura 5.9. Desplazamiento de la cara superior obtenido mediante el MEF para el caso de potencial aplicado en toda la placa	88
Figura 5.10 Desplazamiento de la cara superior obtenido mediante el MEF para el caso de potencial aplicado en la mitad de la placa.....	89

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de composición KNL-NTS.33	
Tabla 4.1. Densidad y Porcentajes de densificación de las pastillas de KNL-NTS en función del contenido de Sb. Densidad teórica 4.62 g/cm ³	76
Tabla 4.3. Constante piezoeléctrica (d_{33}) , permitividad dieléctrica (ϵ') , tangente de pérdidas ($\tan(\delta)$), campo coercitivo (E_c), polarización remanente (P_r) de las muestras de KNN a 10 KHz.....	79
Tabla 5.1.Valores de frecuencia tomados con distintos tamaños de malla	87

RESUMEN

Dentro del campo de los dispositivos piezoeléctricos, los cerámicos de circonato-titanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -PZT) son los más utilizados por su alta sensibilidad, confiabilidad y capacidad de operar en un amplio intervalo de temperatura. No obstante, en la actualidad existe la necesidad de buscar materiales alternativos al PZT, debido a la toxicidad generada por los elevados porcentajes de óxido de plomo que se volatizan durante el proceso de sinterización.

Existe un creciente número de investigadores que se han concentrado en analizar las posibilidades de emplear materiales libres de plomo para recolectar energía a partir de vibraciones mecánicas o conformar materiales piezoeléctricos. En los últimos años, las soluciones sólidas binarias y ternarias han recibido bastante atención, principalmente por sus propiedades electromecánicas en el borde de fase morfotrópica (BFM). Saito y col. descubrieron propiedades piezoeléctricas muy elevadas en materiales basados en los sistemas de niobato de sodio y potasio (KNN) como alternativa a los cerámicos de PZT. Para ser utilizados en dispositivos piezoeléctricos, los sistemas requieren un riguroso estudio de las variables mecánicas y electromecánicas, y un elaborado diseño del sistema. Por este motivo, se realiza un análisis y optimización mediante el método de elementos finitos (MEF).

Este trabajo muestra que, a través de un control estricto en la composición de la cerámica y un diseño adecuado, puede ser posible la aplicación de una cerámica piezoeléctrica libre de plomo en un motor piezoeléctrico lineal.

En el primer capítulo de esta tesis se abordan conceptos teóricos acerca de los materiales ferroeléctricos y se hace referencia a la importancia de la existencia del borde de fase morfotrópico (BFM) en las propiedades ferroeléctricas del material. También, se detalla la aplicación de las cerámicas piezoeléctricas como piezo actuadores, en este caso en motores piezoeléctricos ultrasónicos, y la importancia del uso de métodos numéricos como herramienta para su diseño. Luego, en el segundo capítulo, se aborda el proceso de síntesis

en estado sólido para la obtención del sistema cerámico, mostrando las temperaturas de calcinación y sinterización empleadas en este trabajo. Además, se describen las técnicas de caracterización estructural, eléctrica y ferroeléctrica.

En el tercer capítulo se describe el método de elementos finitos aplicado a un material piezoeléctrico y el criterio de identificación de los parámetros necesarios para el modelado del motor piezoeléctrico propuesto.

En el cuarto capítulo se analiza el sistema $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{1-x}Ta_{0.1}Sb_x)O_3$ (KNL- $N_{1-x}TS_x$) y se estudia la influencia del contenido de Sb ($x = 0, 0.02$ y 0.04) en la estructura y las propiedades eléctricas. Así, se estudia la evolución del sistema y se determina qué composición presenta las mejores propiedades para ser utilizada en la aplicación del motor. Mientras, que el quinto capítulo, presenta el análisis numérico de una nueva configuración de un motor piezoeléctrico del tipo *stick-slip* utilizando el método de elementos finitos. También se comparan los resultados obtenidos en el KNL-NTS con un PZT comercial.

Finalmente, el sexto capítulo muestra las conclusiones generales y el trabajo a futuro que surge a partir de este trabajo de tesis.

Capítulo I

Introducción

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MATERIALES CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS

Las cerámicas con propiedades ferroeléctricas, en especial las derivadas de sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas, son utilizadas en la fabricación de dispositivos electrónicos como sensores de temperatura, transductores de ultrasonido, filtros, resonadores o actuadores. [1,2]

La ferroelectricidad se genera por la presencia de un momento eléctrico espontáneo (por alineación espontánea de dipolos eléctricos) en un cristal. Estos dipolos pueden orientarse/polarizarse según dos o más direcciones cristalográficas distintas bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. Por lo que es necesario para que un material presente ferroelectricidad que se cumplan algunos requisitos de simetría, dado que los grupos puntuales centro-simétricos no presentan polaridad, mientras que los materiales que no poseen centro de simetría tienen cristalográficamente uno o más ejes direccionales únicos y, por lo tanto, presentan ferroelectricidad a lo largo de dichos ejes direccionales [3,4]. En consecuencia, la propiedad ferroeléctrica se encuentra estrechamente relacionada con la estructura cristalina del material y resulta imprescindible conocer la estructura del material y los requisitos de simetría que los materiales cristalinos deben cumplir.

Desde el punto de vista cristalográfico, los cristales pueden ser divididos en 32 grupos puntuales de simetría (Figura 1.1). En 20 de estas 32 clases cristalográficas se puede producir la formación de un dipolo eléctrico inducido. A estos materiales, que no son centrosimétricos, se les llama ferroeléctricos. Entre estos, la mitad de los grupos puntuales tienen un solo eje polar, que les proporciona un valor finito y permanente de polarización en ausencia de campo eléctrico o tensión mecánica, es lo que se conoce como polarización espontánea en el material. A esa polarización espontánea se la denomina piroelectricidad, y los materiales se denominan polares [4]. Si la magnitud y la dirección de la polarización se puede invertir mediante la aplicación de un campo eléctrico

externo, los materiales se denominan ferroeléctricos. Esta propiedad adicional diferencia a los materiales ferroeléctricos de los piezoelectricos, dado que todos los materiales ferroeléctricos son también piezoelectricos, pero no todos los piezoelectricos son ferroeléctricos [5].

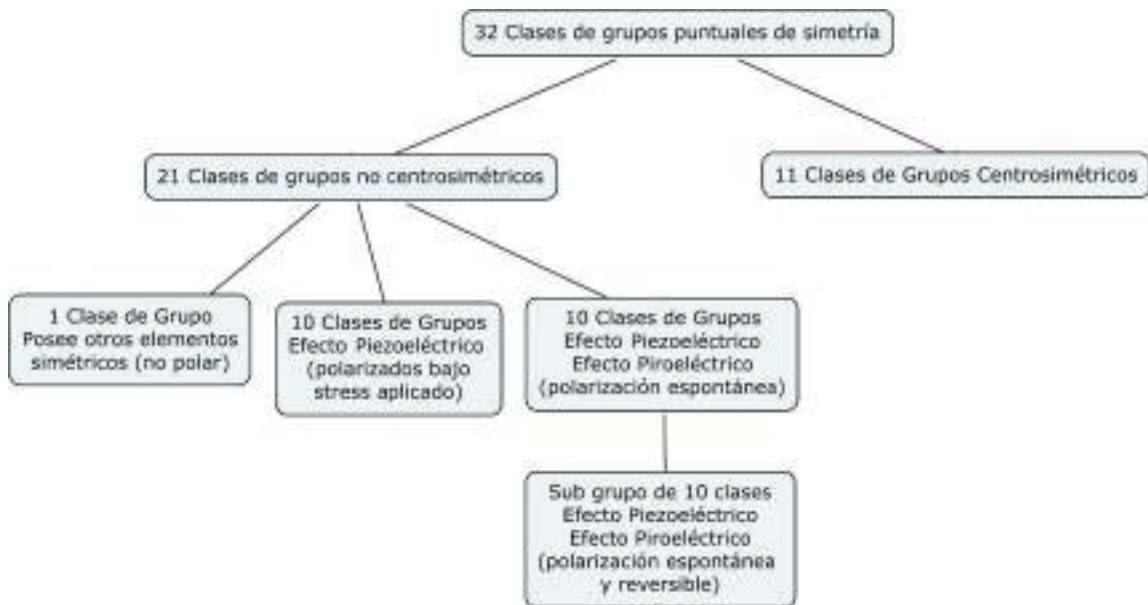


Figura 1.1. Interrelación entre los grupos puntuales de simetría y los fenómenos de piezoferroelectricidad

Las propiedades ferroeléctricas en un material son influenciadas al introducir variaciones en la temperatura. Existe una temperatura por encima de la cual el material pierde sus características ferroeléctricas, es decir, ya no presenta polarización espontánea, es lo que se denomina temperatura de Curie, T_c . En dicha temperatura el material sufre una transición de fase estructural. Por encima de la temperatura de Curie el vector de polarización es nulo, y la fase ferroeléctrica se transforma en paraeléctrica. La transición ferroeléctrica-paraeléctrica se relaciona con un fenómeno cooperativo que se acompaña por un calor específico anómalo o calor latente. Al enfriar en cercanías a esta temperatura de transición, la red se distorsiona espontáneamente hacia una estructura más compleja y de más baja simetría que posee un momento dipolar permanente [6,7].

La constante dieléctrica (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. Por encima de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica, la constante dieléctrica sigue la siguiente expresión:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{T-T_c} \quad (1.1)$$

donde, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2)$), C es la constante de Curie (del orden de $10^3 - 10^5 \text{ K}^{-1}$) y T_c es la temperatura de Curie (en $^\circ\text{C}$). La polarización y, por lo tanto, la constante dieléctrica, presentan una variación característica de la transición de fase. Figura 1.2.

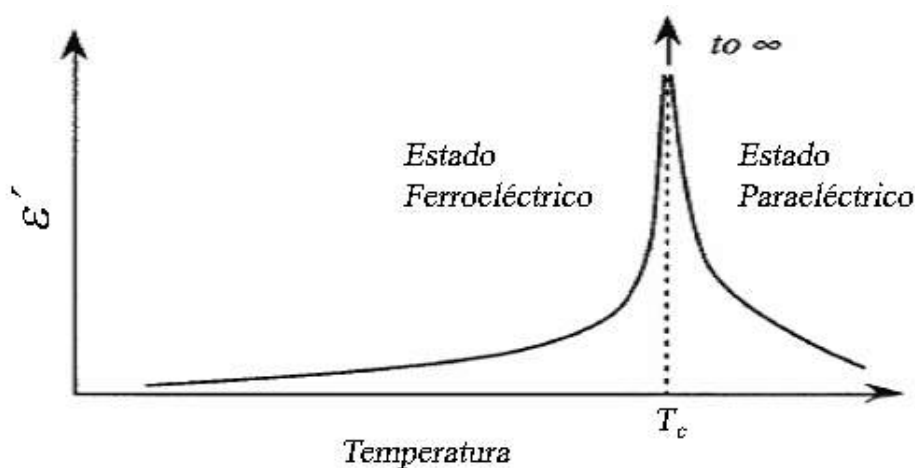


Figura 1.2. Dependencia de la parte real de la constante dieléctrica con la temperatura de un material ferroeléctrico a través de la transición de fase ferro-paraeléctrica

La Figura 1.2 muestra un máximo en la constante dieléctrica, que corresponde con la transformación de fase ferroeléctrica a paraeléctrica. En el valor de la constante dieléctrica del material ferroeléctrico cerámico influyen además otros factores, como la porosidad de la muestra, fases secundarias, heterogeneidades, defectos, la tensión interna de los cristales, el tamaño de grano, la conductividad del material, etc.

La permitividad (ϵ) mide la capacidad de polarización de un medio en presencia de un campo externo. Es una magnitud compleja, donde la parte real

se relaciona con la capacidad del material (ϵ') y la componente imaginaria de la permitividad se corresponde con la disipación de energía en el medio (ϵ''). Si se registra la variación de la parte de real de la permitividad (ϵ') a una frecuencia determinada, en función de la temperatura, en la mayoría de los materiales ferroeléctricos es posible determinar la temperatura de Curie (T_c). [3]

Las propiedades ferroeléctricas no son idénticas en todos los puntos del material, incluso aunque se trate de un monocristal. Existen regiones llamadas dominios ferroeléctricos, regiones del cristal en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen un mismo sentido, pero en los dominios vecinos tienen un sentido diferente. La separación en diferentes dominios produce una polarización neta nula dentro del material, independiente de la aplicación de un campo eléctrico. En consecuencia, si bien el material posee dipolos permanentes debido a su estructura cristalina, la aplicación de un campo eléctrico a lo largo de los ejes polares del cristal alinea los dipolos en esa misma dirección, y estos a su vez crean un campo despolarizante que tiende a reorientar los dipolos en sentido contrario. Es decir, si por debajo de la temperatura de Curie, al material se le aplica un campo eléctrico, se logra orientar el eje polar en la dirección más cercana al campo aplicado, de acuerdo a la simetría cristalina (Figura 1.3). Luego de este proceso la polarización neta del material cerámico toma un valor distinto de cero. [3]

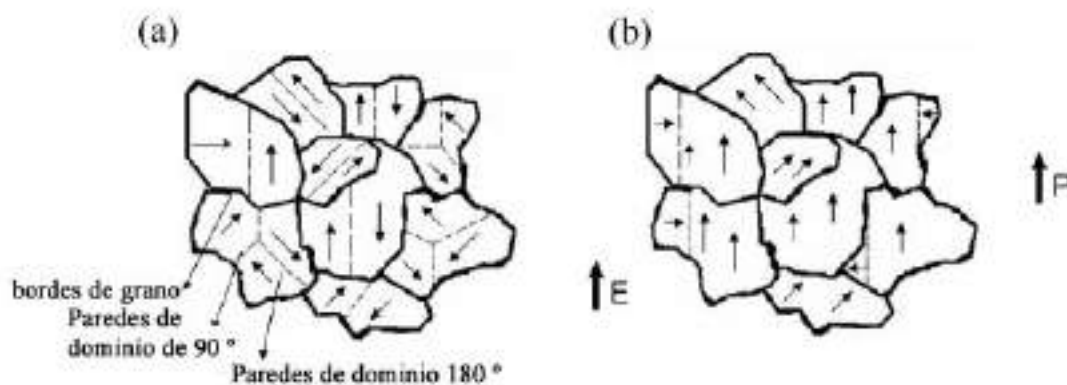


Figura 1.3. Estructura de dominios en una cerámica ferroeléctrica (a) antes de polarizar y (b) después de polarizar

Las cerámicas son materiales policristalinos, es decir que están formados por monocristales orientados al azar y separados por bordes de grano. Cada grano puede llegar a ser un monodominio, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios [8]. Los valores de polarización en un policristal, son menores a los correspondientes para materiales monocristalinos. Sin embargo, dado que la fabricación del cerámico ferroeléctrico policristalino es más sencilla y económica que la del monocristal piezoeléctrico, en la mayoría de las aplicaciones se utilizan estos materiales cerámicos [8].

Las propiedades de conmutación de la polarización son descritas por el ciclo de histéresis ferroeléctrico, donde se muestra la dependencia existente entre la polarización y el campo eléctrico externo aplicado, Figura 1.4. Se puede observar la polarización de saturación (P_s), que es el valor máximo alcanzado por el material en presencia del campo externo, en consecuencia, en esta región actúa como un único dominio. En el ciclo, se observa que cuando se remueve el campo aplicado, el material continúa con una polarización neta que se define como polarización remanente (P_R). Por otro lado, una vez que el material ha sido sometido a un campo eléctrico, se requiere de la aplicación de un campo coercitivo (E_c) para que el material vuelva a presentar polarización neta nula. Este campo se visualiza en el ciclo de histéresis a través de la intersección con el eje del campo eléctrico a polarización cero [6].

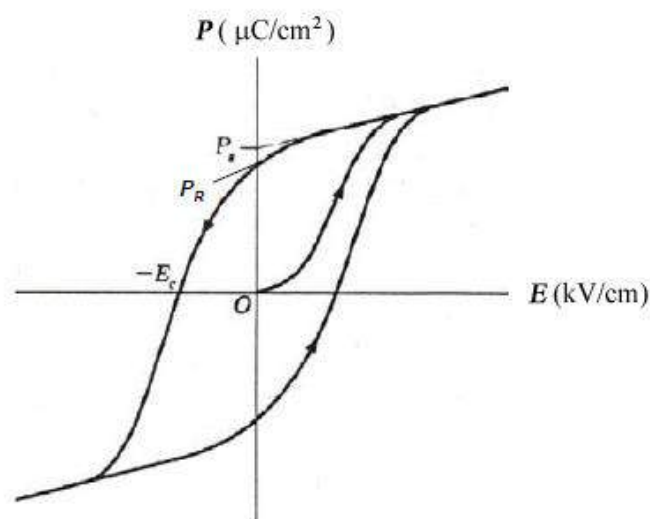


Figura 1.4. Ciclo de histéresis ferroeléctrico

Para materiales ferroeléctricos, la aplicación de un campo eléctrico también induce una deformación. En general, estas variaciones se correlacionan a través de la Ecuación 1.2.

$$S = Q\varepsilon^2 E^2 \tag{1.2}$$

donde, Q es el coeficiente electrostrictivo y S es la deformación. Las curvas Deformación vs. Campo eléctrico (S–E) en los materiales ferroeléctricos, presentan la forma de curvas simétricas tipo “mariposa”, Figura 1.5.

Cuando el campo es relativamente pequeño, las curvas S–E obedecen a una relación lineal, correspondiente al efecto piezoeléctrico.

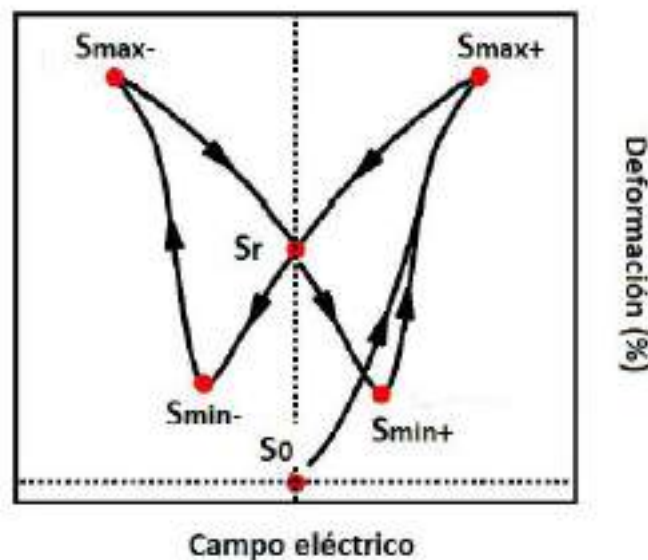


Figura 1.5. Curva de porcentaje de deformación de un material con comportamiento ferroeléctrico

La propiedad piezoeléctrica puede manifestarse a través de dos efectos, el efecto directo y el efecto indirecto. El efecto directo se identifica con el fenómeno por el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de una tensión mecánica, mientras que el efecto indirecto, está asociado con el desplazamiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Las ecuaciones básicas que describen estos dos efectos en cuanto a las propiedades eléctricas y elásticas son [9].

$$D = dE + \varepsilon^T E \quad (\text{Efecto directo}) \quad (1.3)$$

$$S = s^E T + dE \quad (\text{Efecto indirecto}) \quad (1.4)$$

donde D es el desplazamiento dieléctrico, E es la intensidad del campo eléctrico, T es la tensión mecánica, S es la deformación, d es el coeficiente piezoelectrico, s es la complianza del material (inverso del módulo de elasticidad), y ε la constante dieléctrica. Los superíndices indican el parámetro que se mantiene constante: en el caso de ε^T , la tensión mecánica se mantiene constante, indicando que el elemento piezoelectrico se encuentra mecánicamente sin restricciones mecánicas y, en el caso de s^E , la intensidad de campo eléctrico se mantiene constante. [8]

La constante piezoelectrica permite caracterizar la piezoelectricidad de un material, y se puede representar a través del tensor D que posee 18 componentes, donde en cada componente d_{ij} "i" denota la dirección de la polarización generada en el material o la dirección de aplicación del campo eléctrico y "j" es la dirección en la que se aplica la tensión o se induce la deformación. Afortunadamente, las condiciones de simetría de los cerámicos ferroelectricos, llevan a la existencia de sólo tres componentes piezoelectricas (d_{33}, d_{15}, d_{31}), donde la componente d_{33} es la más utilizada para caracterizar a los materiales piezoelectricos. Por otro lado, para la aplicación de estos materiales como actuadores, el coeficiente piezoelectrico dinámico d_{33} es un parámetro crítico y puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$d_{33}^* \left(\frac{pm}{V} \right) = \frac{S_{m\acute{a}x}}{E_{m\acute{a}x}} \times 10^4 \quad (1.5)$$

donde, $S_{m\acute{a}x}$ es la deformación máxima obtenida bajo la aplicación del campo máximo $E_{m\acute{a}x}$.

1.2. MATERIALES FERROELÉCTRICOS CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA

1.2.1. Titanato de Bario (BaTiO₃)

Las aplicaciones cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas en general se basan en materiales con estructuras tipo perovskita de fórmula ABX_3 (donde $X=O,F$) y su estructura cristalina ideal es cúbica [10]. La estructura está formada por octaedros BX_6 , unidos entre sí por los vértices, la unión de ocho de ellos forma en su interior huecos cubo-octaédricos que son ocupados por cationes grandes A (cationes de Pb, Ba, Ca, K, Na, Bi, etc), mientras que las posiciones B están ocupadas por cationes de menor tamaño (cationes de Ti, Nb, Mg, Zr, etc).

En estas estructuras, las cargas se compensan con oxígenos ubicados en el centro de las caras (Figura 1.6). Sin embargo, no todas las perovskitas se ajustan al modelo ideal, muchas de ellas sufren distorsiones producidas por desplazamientos atómicos que pueden ser de distinta clase, por ejemplo, un cambio en los ejes de la celda en una o más direcciones [11], lo cual deriva en diferentes propiedades.

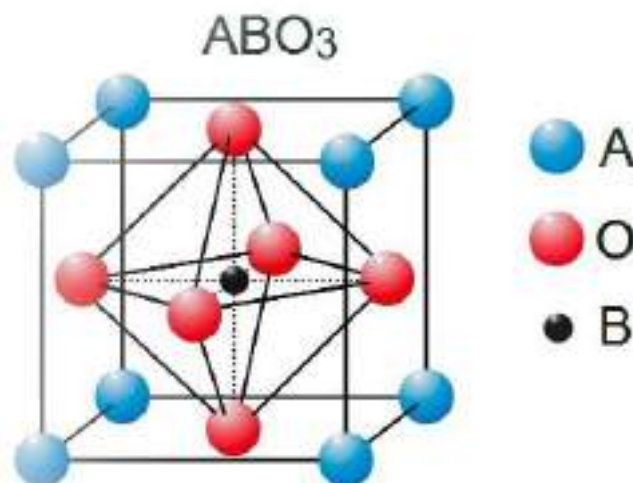


Figura 1.6. Celda unidad de la estructura perovskita

En el caso de las perovskitas, la ferroelectricidad refleja un equilibrio entre las fuerzas electrostáticas de largo alcance que favorecen el estado ferroeléctrico y las repulsiones de corto alcance que favorecen la fase cúbica. Entre los materiales ferroeléctricos con estructura tipo perovskita (ABO_3) más estudiados se encuentran el titanato de plomo ($PbTiO_3$, PT), el circonato de plomo ($PbZrO_3$, PZ) y el titanato de bario ($BaTiO_3$, BT).

El $BaTiO_3$ presenta diversas estructuras polimórficas y su elevada permitividad se atribuye a que el gran tamaño de ion Ba^{+2} provoca una ampliación de la celda y da lugar a una mayor distancia del enlace Ti-O. En estas estructuras, para modificar la orientación de los dominios, los átomos de Ti en los octaedros TiO_6 de la estructura, deben sufrir un desplazamiento colectivo hacia uno de los otros seis oxígenos. Este proceso resulta bastante difícil a temperatura ambiente y, en consecuencia, la permitividad relativa (ϵ') es baja y registra valores del orden de 10^3 . Estos valores se pueden considerar elevados en comparación con la permitividad observada en otros materiales dieléctricos. [3,12]

Para el caso del $BaTiO_3$, la permitividad relativa encuentra su máximo en la temperatura de Curie, aproximadamente a $120\text{ }^\circ\text{C}$, a esta temperatura la estructura de dominios característica de la fase tetragonal desaparece y los octaedros de TiO_6 responden independientemente al campo eléctrico aplicado, produciendo una elevada permitividad. A temperaturas por encima de la temperatura de Curie, en la región paraeléctrica, aunque no existe la presencia de dominios permanentes, se puede pensar que los octaedros de TiO_6 se encuentran distorsionados y los dipolos individuales responden a la ley de Curie-Weiss. A menores temperaturas, cerca de temperatura ambiente, la estructura continúa su transformación hasta convertirse en una estructura ortorrómbica y, a temperaturas menores que $-90\text{ }^\circ\text{C}$, la estructura cristalina se estabiliza en una estructura romboédrica. Estos desplazamientos crean diferencias de cargas dentro de los cristales y, por lo tanto, generan una polarización espontánea. Dado que con el aumento en el grado de deformación de la estructura aumenta la polarización del material, la estructura con mayor polarización es la romboédrica, seguida de la ortorrómbica y la tetragonal. La Figura 1.7 muestra

las transiciones de fase y la variación de la permitividad en función de la temperatura. [13,14]

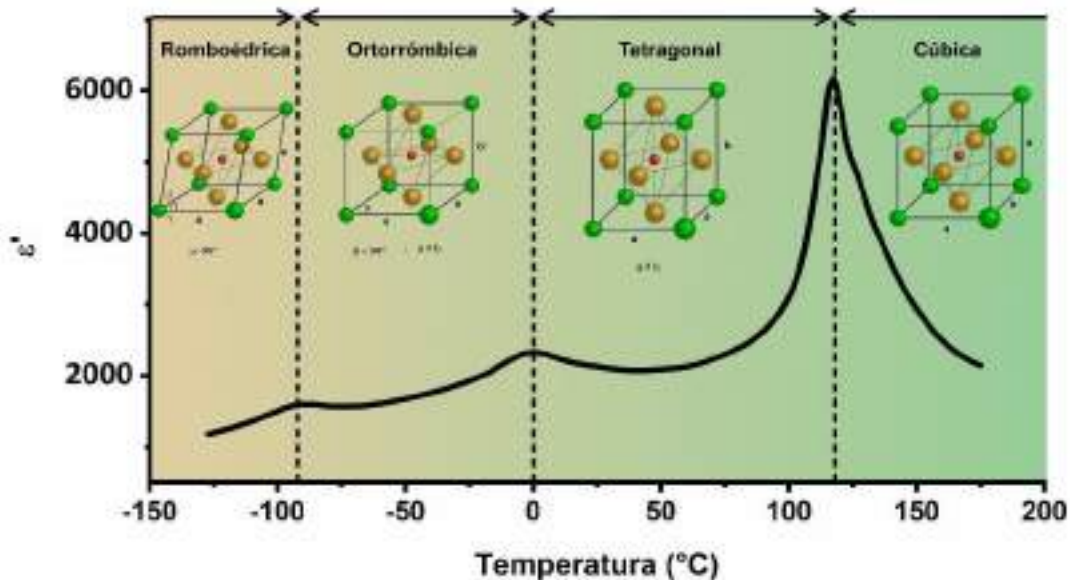


Figura 1.7. Transiciones de fase de la estructura perovskita del BaTiO_3 con la variación de la permitividad en función de la temperatura

1.2.2. Materiales ferroeléctricos basados en PbO

Como se mencionó anteriormente el BaTiO_3 es uno de los materiales ferroeléctricos más estudiados. Sin embargo, dentro de los materiales piezoeléctricos utilizados comúnmente se encuentran los derivados de monóxido de plomo (PbO). Entre ellos, se destacan las soluciones sólidas de circonato titanato de plomo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT) debido a sus múltiples ventajas frente al resto de los materiales ferroeléctricos: elevadas propiedades ferroeléctricas, alta temperatura de Curie, facilidad para ser polarizado, amplio rango de constantes dieléctricas, relativa facilidad para ser sinterizado y extensa variedad de composiciones químicas posibles.

El PZT posee una estructura tipo perovskita donde los cationes Pb^{+2} ocupan las posiciones A y los cationes de Zr^{+4} y Ti^{+4} ocupan las posiciones B. Una característica muy importante en este tipo de materiales es la aparición de un borde de fase morfotrópica (BFM) Figura 1.8 [15]

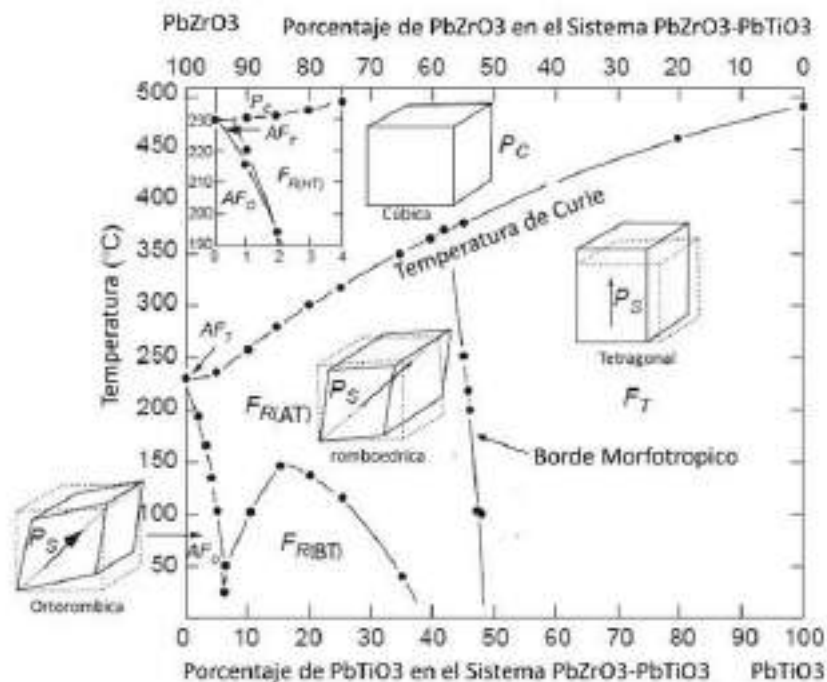


Figura 1.8. Diagrama de fases del PZT (FR(AT): fase romboédrica de alta temperatura, FR(BT): fase romboédrica de baja temperatura, PC: fase cúbica paraeléctrica, FT: fase tetragonal)

Las composiciones cercanas a este BMF muestran excelentes propiedades electromecánicas como consecuencia de una mayor polarizabilidad, derivada de la coexistencia de dos estados de energía equivalentes, es decir la coexistencia entre una fase tetragonal y romboédrica, que permiten una mayor y mejor reorientación de los dominios durante el proceso de polarización de las cerámicas. La presencia de plomo en este tipo de materiales ferroeléctricos es de gran importancia debido a la gran facilidad del plomo para ser polarizado debido a la existencia de un par de electrones solitarios.

En general, los cerámicos de PZT son sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido. Aunque, al poseer elevados porcentajes de PbO, estos materiales resultan bastante peligrosos y tóxicos. Por tal motivo, se han estado realizando grandes esfuerzos para encontrar materiales alternativos libres de plomo que puedan sustituir a estos cerámicos en la mayoría de sus aplicaciones tecnológicas. En particular, existe un gran interés en la búsqueda

de materiales para aplicaciones piezoeléctricas a altas temperaturas, dado que ninguno de los materiales basados en el PZT cumple estos requisitos. [15]

1.3. CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO

En la búsqueda de alternativas para sustituir a los materiales piezoeléctricos basados en óxido de plomo (PZT) se han analizado diferentes materiales con estructura tipo perovskita. La mayor parte de los estudios efectuados sobre perovskitas sin plomo con propiedades ferroeléctricas ha girado en torno al estudio de nuevas soluciones sólidas que permitan mejorar las propiedades, aumentando su capacidad de polarización o disminuyendo su conductividad. Así, se han estudiado numerosas composiciones derivadas del BaTiO_3 por sustituciones homovalentes como $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ y $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$ con (M= Zr, Sn, Ce) [3,5] o heterovalentes como $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_{x/2}\text{La}_{x/2})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_{2x/3})\text{TiO}_3$ con (A= La, Bi) entre otras que exhiben comportamiento ferroeléctrico. [3]

Otro tipo de materiales que ha despertado gran interés son los sistemas conformados por niobatos alcalinos $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ (KNN) [16] y titanatos de sodio y bismuto $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT), [14] ya que han mostrado propiedades comparables a los PZT. De manera particular, los cerámicos basados en estos sistemas son considerados como posibles sustitutos del PZT, dado que presentan una transición de fase morfotrópica que incrementa las propiedades dieléctricas. Sin embargo, las principales desventajas de estos sistemas son la alta sensibilidad de sus propiedades con la composición, la volatilización de los elementos alcalinos y el complejo proceso de densificación. En este sentido, el uso de diversos aditivos, constituye una vía alternativa para incrementar la densificación y, en consecuencia, sus propiedades piezoeléctricas con métodos tradicionales de sinterizado. [16,17]

1.3.1. Cerámicos de niobato de sodio y potasio (KNN)

El niobato de sodio y potasio $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) es una solución sólida de $KNbO_3$ (KN) y $NaNbO_3$ (NN), y es el segundo de los dos sistemas ferroeléctricos sin plomo más investigados en la actualidad. Asimismo, el KNN es el único sistema sin plomo conocido con una estructura tipo perovskita, que tiene una temperatura de Curie más alta que la del titanato circonato de plomo (PZT). El sistema $NaNbO_3$ es paraeléctrico a temperatura ambiente, mientras que el $KNbO_3$ exhibe la misma secuencia de transiciones de fase que el $BaTiO_3$, transformándose desde una simetría cúbica, paraeléctrica, a una simetría tetragonal a 440 °C, luego, a partir de la fase tetragonal pasa a la fase ortorrómbica a 225 °C y, finalmente, de la fase ortorrómbica transforma a la fase romboédrica a -10 °C, siendo todas estas fases ferroeléctricas, a excepción de la fase cúbica.

La solución sólida del sistema $KNbO_3$ y $NaNbO_3$ conduce a un sistema con frontera morfotrópica de fase, MPB, mostrando el fenómeno de ferroelectricidad en composiciones hasta el 90 % de $NaNbO_3$. La mayoría de los diagramas de fases de la solución sólida entre ambos sistemas presenta la misma secuencia de fases que para el $KNbO_3$ puro, a excepción de la fase de transición ortorrómbica-romboédrica, en la que la temperatura de transición de fase varía durante todo el rango de composición. La temperatura de Curie para este sistema se encuentra en ~ 420 °C. Existe una frontera morfotrópica de fases (MPB) de gran interés cercana composicionalmente al 50/50 la cual separa dos fases de simetría ortorrómbica. Esta composición muestra una elevada respuesta piezoeléctrica en su modo longitudinal, un coeficiente de acoplamiento transversal con valores próximos a los del titanato circonato de plomo modificado y PZT duro. [3]

Las cerámicas basadas en el sistema niobato de sodio-potasio presentan dificultades en la etapa de densificación por métodos convencionales, siendo varias las razones de su limitada densificación [18, 19]. Una de estas razones es la baja estabilidad del niobato de potasio limitada a 1040 °C y para la solución sólida que forma el niobato de sodio-potasio es de 1140 °C. Por lo tanto, la

utilización de temperaturas elevadas de sinterización en este tipo de sistemas no es posible. Además, ligeros cambios en la estequiometría dan como resultado la generación de fases secundarias [20].

Para solventar los problemas de densificación, se han utilizado procesamientos avanzados que promueven la sinterización y como consecuencia producen un aumento en las propiedades del material. No obstante, estos procesos no son adecuados para la producción masiva de piezoeléctricos con diferentes formatos. La sinterabilidad de estos materiales puede ser mejorada mediante el uso de diferentes óxidos que promueven la densificación de las cerámicas. Algunos de los ayudantes a la sinterización más utilizados son el CuO [21], SnO₂, MnO o ZnO [22,23]. La principal función de este tipo de óxido es la generación de fase líquida. Otra estrategia que promueve el proceso de densificación de este tipo de cerámicas son los excesos de cationes en posiciones B (Nb⁵⁺) de la perovskita, que generan la formación de vacantes catiónicas en posiciones A suprimiendo la formación de fases secundarias higroscópicas y promoviendo la reacción en estado sólido [23].

Otra de las tendencias actuales para la mejora de la sinterabilidad y de la homogeneidad composicional de este tipo de sistemas es la síntesis de nanopartículas. La obtención de partículas con tamaños nanométricas proporciona una elevada reactividad que se traduce en la reducción de la temperatura de sinterización. Algunos de los métodos de síntesis que han sido utilizados en la preparación de nano-partículas en sistemas basados en el KNN son la co-precipitación, sol-gel [24] o la micro-emulsión [25]. Pero el principal inconveniente de este tipo de métodos radica en su difícil implantación y transferencia industrial, debido fundamentalmente a su elevado coste de producción. Estos resultados han supuesto un reto para la obtención de piezoeléctricos libres de plomo con buenas propiedades a través de diferentes rutas de procesamiento, especialmente aquellas capaces de ser implantadas tecnológicamente y económicamente rentables. Dentro de estos métodos de síntesis, la reacción en estado sólido se utiliza ampliamente en la actualidad para la preparación de piezocerámicos debido a su fácil implantación industrial y el bajo costo de producción.

La familia de materiales basados en el KNN, presenta las mejoras propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en composiciones cercanas a la frontera morfotrópica de fases, MPB, que separa la fase tetragonal y ortorrómbica [26,27] (Figura 1.9). Aunque técnicamente este comportamiento se asocie a una MPB, la mejora en las propiedades es el resultado de un cambio composicional en la fase de transición polimórfica, T_{O-T} , que provoca que dicha transición se desplace a temperatura ambiente, siendo por tanto un fenómeno de polimorfismo de fases.

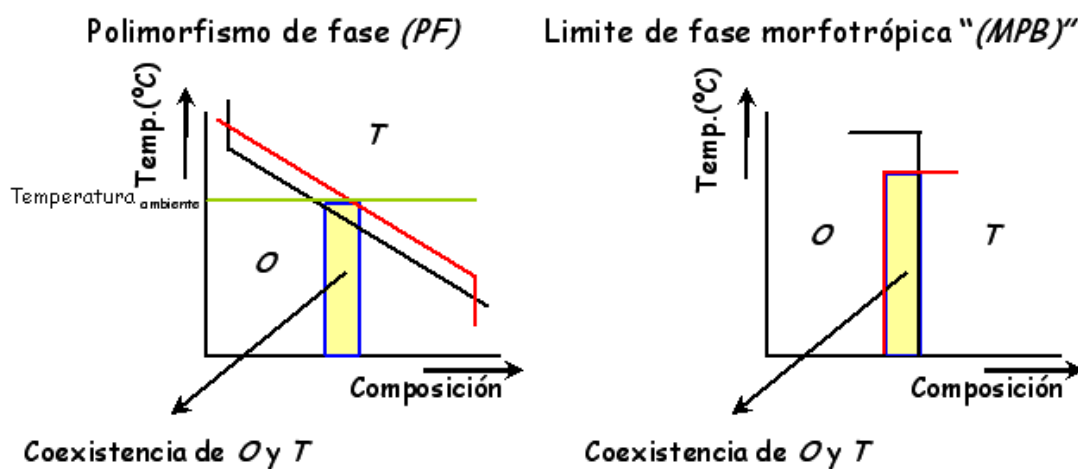


Figura 1.9. Diferencia entre un comportamiento polimórfico de fase (PF) y límite de fase morfotrópica (MPB).

En este tipo de sistemas, hay dos posibles orígenes para la coexistencia de fases debidas a un polimorfismo. Una posibilidad es la difusión de las fases, entre la fase tetragonal a la ortorrómbica. Y el otro factor debe ser atribuido a las inhomogeneidades composicionales las cuales son inevitables cuando se habla de cerámicas. Por este motivo existe controversia sobre la verdadera naturaleza de este tipo de transiciones, mientras que algunos autores la asocian a una MPB, otros asocian este comportamiento a un polimorfismo de fases [28,29]. De este modo en ambos casos la mayor polarizabilidad asociada a la coexistencia de fases da como resultado a la aparición de buenas propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.

El salto cualitativo en la búsqueda de una alternativa al PZT se produjo gracias al trabajo de Y. Saito y col, el cual introdujo ideas novedosas que hicieron posible, que un material como el KNN pasara a ser una alternativa real al PZT.

En primer lugar, los autores diseñaron composicionalmente la formación de una MPB, en el sistema $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$, entre las diferentes estructuras cristalinas (tipo pseudo-illmenita, $LiTaO_3$, y tipo perovskita, $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$). La MPB se formó en la región rica en fase perovskita y una pequeña cantidad de estructura illmenita, generando una distorsión en la fase de transición estructural (ver Figura 1.10), donde sus composiciones desarrollaron excelentes propiedades piezoeléctricas. Además de la formación de la MPB, en base a los cálculos de Cohen [30] para sistemas basados en perovskitas de titanio, Saito exploró el fenómeno de la hibridación de covalencia dentro de un enlace iónico para mejorar la respuesta piezoeléctrica. De este modo adicionaron el $LiSbO_3$ a sus composiciones, y debido a su mayor electronegatividad en comparación con el Nb^{+5} , provocaron que con la adición de Sb^{+5} y Ta^{+5} , la perovskita de KNN tuviera un mayor carácter covalente. En la figura 1.10 (a,b) se puede observar que los mejores valores piezoeléctricos se desarrollaron en la región tetragonal cercana a la fase que definieron como MPB.

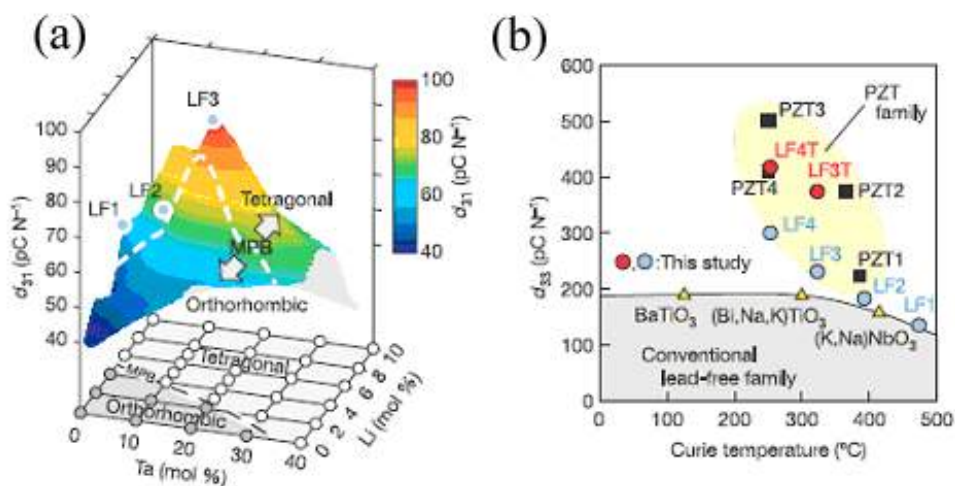


Figura 1.10. (a) Respuesta piezoeléctrica d_{31} para las composiciones LF, medidas a 25 $^{\circ}C$ como función del contenido de Li^{+} y Ta^{5+} en la composición $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y}Ta_y)O_3$. Las composiciones LF1, LF2 y LF3 se corresponden con $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ y $(x, y) = (0.03, 0.20)$, respectivamente. (b) Comparación de la constante piezoeléctrica d_{33} a 25 $^{\circ}C$ en función del T_c para las cerámicas LF y algunos valores de las cerámicas basadas en PZT. Adicionalmente se han añadido los valores para las cerámicas basadas en la composición $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$; LF4, y las cerámicas texturadas LF3T y LF4T.

La segunda de las novedosas ideas de Saito, fue el desarrollo de un procesamiento de texturación altamente efectivo y complejo, que produjo un aumento importante en las propiedades del material (Figura 1.11). Para ello utilizaron un precursor con estructura laminar como es el $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) y por una reacción “topoquímica” mediante el método de las sales fundidas fueron capaces de sustituir selectivamente el Bi^{3+} por Na^+ para la obtención de NaNbO_3 , este con estructura laminar. Para finalmente utilizar el NaNbO_3 laminar como germen en la síntesis final de las composiciones por medio de colado en cinta.

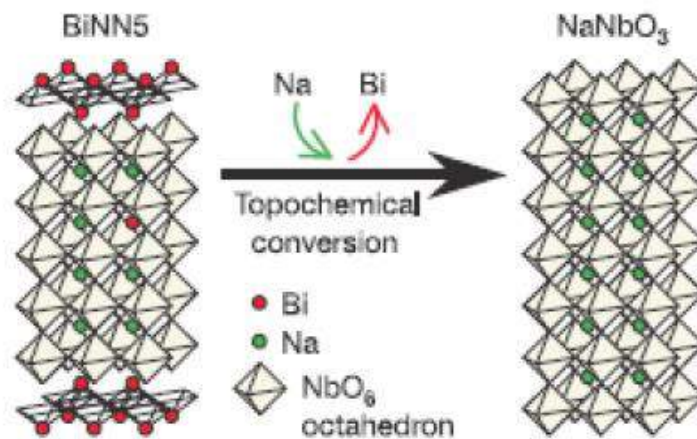


Figura 1.11. Esquema de la conversión topoquímica de la estructura laminar de bismuto BiNN5 a la estructura laminar de NaNbO_3

Este resultado abrió un reto para la obtención de piezocerámicas con buenas propiedades a través de diferentes vías de procesamiento, especialmente aquellas capaces de ser implantadas tecnológicamente y económicamente rentables como la síntesis en estado sólido. Aun así, algunos aspectos estructurales y de carácter eléctrico siguen presentando controversia debido a la novedad de este sistema.

1.4. APLICACIONES DE LAS CERÁMICAS PIEZOELÉCTRICAS

1.4.1. Piezo actuadores

Los actuadores piezoeléctricos convierten una señal eléctrica en un desplazamiento físico controlado con precisión. Son muy utilizados para controlar válvulas hidráulicas, como bombas de pequeño volumen o motores de propósito especial, y en otras aplicaciones. Los motores piezoeléctricos no son afectados por las pérdidas de eficiencia de energía que limitan la miniaturización de los motores electromagnéticos, y se han construido en tamaños de menos de 1 cm³. Una ventaja adicional potencialmente importante para los motores piezoeléctricos es la ausencia de ruido electromagnético. Además, si se impide el desplazamiento físico, un actuador piezoeléctrico desarrollará una fuerza utilizable.

1.4.1.1. Motores piezoeléctricos ultrasónicos

Estos motores constan de dos o más cerámicas piezoeléctricas conectadas a una estructura metálica (generalmente de aluminio debido a su alta flexibilidad), con formas y configuraciones específicas. Las cerámicas se excitan con voltajes eléctricos alternos con diferentes fases, las cuales generan la vibración de la estructura, denominada estator. El movimiento de vibración de la estructura metálica da como resultado la propagación de una onda mecánica que crea un movimiento elíptico en el punto de contacto del estator con una barra de metal delgada, llamada carro, que se mueve por fricción en dirección horizontal. El modo de conseguir ese movimiento elíptico en el punto de contacto depende tanto de la forma y disposición de las piezocerámicas como de la geometría de la estructura flexible que define el tipo de motor piezoeléctrico. Se pueden definir dos tipos de motores según el movimiento sobre el eje, los rotacionales y los lineales; mientras que dependiendo de las características de vibración se pueden clasificar en motores de onda viajera o motores de ondas estacionarias [31].

En forma general, los motores piezoeléctricos rotacionales se utilizan recientemente en líneas de producción para controlar dispositivos de alta precisión. Los motores piezoeléctricos lineales, Figura 1.12, tienen una amplia aplicación en actuadores de precisión nanométrica, como motores piezoeléctricos cuasiestáticos (baja frecuencia operativa) o como motores piezoeléctricos ultrasónicos. Por otra parte, los motores piezoeléctricos cuasiestáticos se aplican ampliamente como motores de gusano para sistemas de micro posicionamiento.

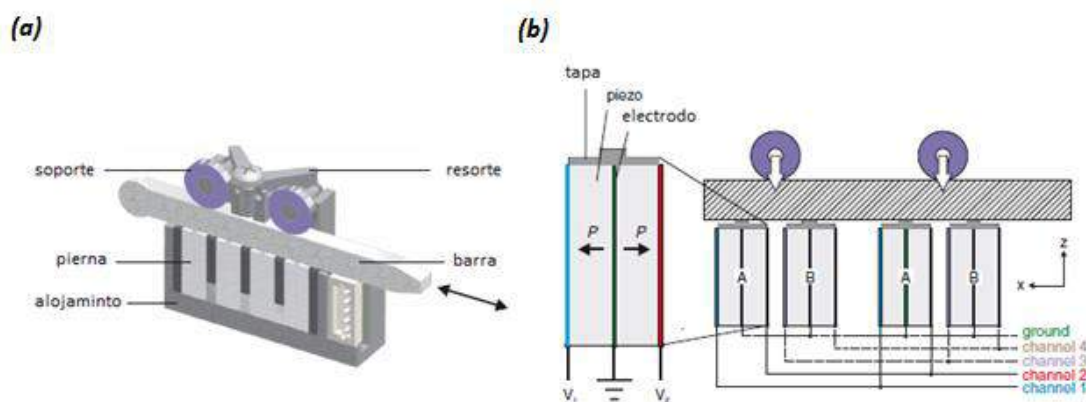


Figura 1.12. Esquema de motor piezoeléctrico resonante lineal (a) Dibujo de corte abierto del motor: un rodamiento de rodillos empuja, debido a varias ballestas, una barra de cerámica deslizante contra las piernas/patas piezoeléctricas que están montadas en una carcasa/alojamiento metálico. (b) El motor funciona con dos juegos de pares piezoeléctricos, A y B, que pueden extenderse y contraerse a lo largo de la dirección Z, así como doblarse a lo largo de la dirección X positiva y negativa. El vector P indica la dirección de polarización de los piezoeléctricos.

Como se mencionó anteriormente, los motores ultrasónicos en general constan de un estator y un rotor. El estator acciona el rotor mediante mecanismos de ondas en el área de contacto, las ondas son generadas por actuadores piezoeléctricos que están unidos al estator [32] y la excitación eléctrica aplicada al actuador piezoeléctrico induce deformaciones en el actuador piezoeléctrico y estator.

Las principales ventajas de estos motores frente a los electromagnéticos convencionales son una gran fuerza motriz por masa útil, alta precisión en el orden de nanómetros, alto par a baja velocidad sin mecanismo de engranajes,

ausencia de campo magnético y por ende de restricciones por inducción, fuerza de retención de fricción estática alta sin fuente de alimentación, capacidad para trabajar en un entorno de vacío, tiempo de respuesta corto, tamaño compacto, peso ligero y funcionamiento silencioso. Aunque, en algunos casos, debe considerarse que presentan ruido en el rango ultrasónico de operación.

Al igual que los motores electromagnéticos, un motor piezoeléctrico completo posee tres partes: el accionamiento electrónico, el transductor eléctrico-mecánico (motor) y el enlace de salida. No obstante, para los motores piezoeléctricos, en lugar de impulsar la corriente, el conductor debe suministrar un voltaje relativamente alto para crear el campo eléctrico, siendo la corriente un elemento secundario que acompaña al voltaje aplicado. Por lo tanto, el driver piezoeléctrico debe suministrar el voltaje necesario a una carga capacitiva, y debe controlar y modular este voltaje para forzar el alargamiento deseado del cristal.

Los niveles de voltaje necesarios dependen del tamaño del elemento piezoeléctrico, el alargamiento previsto y la velocidad de movimiento. En el extremo inferior, los valores de voltaje y corriente pueden ser de 20 a 30 V y 10 a 30 mA, respectivamente. La mayoría de las unidades piezoeléctricas de alto rendimiento necesitan al menos 10 V y varios cientos de miliamperios, incluso hay motores piezoeléctricos que utilizan 1000 V y pocos amperios. Por lo tanto, la necesidad de proporcionar alto voltaje a corrientes moderadas es un desafío del diseño eléctrico. Además, el controlador piezoeléctrico debe permanecer estable a pesar de la naturaleza altamente capacitiva de la carga, que puede ser de 1000pF (1nF) o mayores. [33]

Se debe tener en cuenta que el dispositivo piezoeléctrico es un dispositivo diferencial flotante, entonces la mayoría de las aplicaciones requieren una salida de controlador bipolar diferencial [34]. Por lo cual, desarrollar y entregar los voltajes relativamente altos necesarios para estos controladores es un desafío en muchos casos debido a que la mayoría de los circuitos integrados de amplificador son dispositivos de bajo voltaje, mientras que los de voltaje más alto generalmente están optimizados para la unidad de corriente que necesitan los MOSFET / IGBT, en lugar de para unidad de voltaje.

1.5. MÉTODO DE LOS ELEMENTOS FINITOS

El método de los elementos finitos (MEF en castellano o FEM en inglés) es un método numérico utilizado para la aproximación de soluciones de ecuaciones diferenciales parciales complejas que representan diversos problemas físicos. Este método ha sido aplicado en muchos trabajos relacionados con el diseño de motores piezoeléctricos para la representación de deformaciones, tensiones y desplazamientos para diversas geometrías y tipos de materiales. Además, permite determinar los modos de vibración de piezas cerámicas, cuantificar el comportamiento eléctrico en frecuencia y analizar los mecanismos del motor en forma integral. [35]

En los últimos años la simulación computacional se convirtió en una herramienta importante para la fabricación de motores piezoeléctricos ya que, combinado con un trabajo experimental, conduce a una mayor eficiencia en la reducción de tiempos y costos para la obtención del diseño final.

Para el modelado de los motores lineales piezoeléctricos, el primer paso es definir la dimensión de la cerámica piezoeléctrica, esto es muy importante pues ésta debe generar una vibración a un campo eléctrico bajo.

1.5.1. Principios básicos y aplicación

Existen numerosos problemas con geometrías complicadas que no pueden ser resueltos con los métodos numéricos o analíticos convencionales. En este punto adquiere suma importancia el método de los elementos finitos, al convertirse en la alternativa más difundida para la obtención de la solución de problemas complejos. El mismo consiste en la discretización de un dominio continuo en un número finito de elementos, conectados entre sí mediante un número discreto de puntos, denominados nodos, situados en los contornos de los elementos. El conjunto de los nodos, las relaciones de adyacencia y de conectividad es lo que constituye el mallado del dominio. La Figura 1.13 muestra de manera esquemática el proceso de discretización, pasando de un sistema continuo a un modelo discreto.

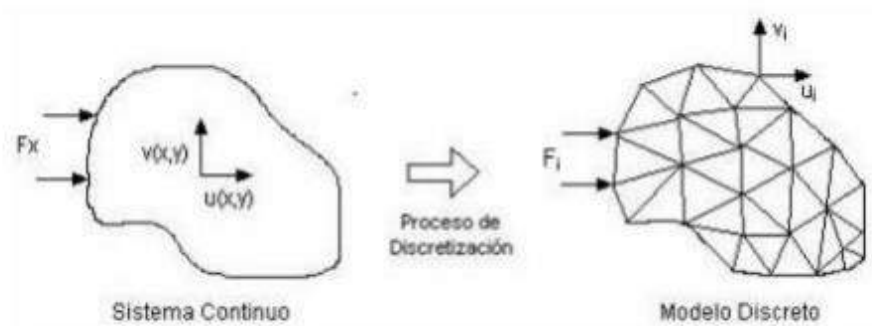


Figura 1.13. Proceso de discretización

Los grados de libertad asociados a cada uno de los nodos constituyen las incógnitas fundamentales del problema. Así, se consigue pasar de un sistema con infinitas incógnitas a uno con un número finito de ellas. De la resolución de los sistemas se obtienen los valores aproximados de las variables en estos puntos. A partir de ellos se calculan las magnitudes de otras variables físicas.

El comportamiento en el interior de los elementos finitos queda definido por lo que ocurre en los nodos. El valor de las variables dependientes en el interior se obtiene por interpolación entre nodos adyacentes. Con el procedimiento seguido, se logra aproximar un dominio total por el conjunto de porciones en el que se subdivide [35]. A pesar de ser una herramienta de cálculo muy poderosa no da soluciones exactas, sino aproximaciones. La calidad de la solución obtenida depende de diferentes factores, entre los más destacados se pueden señalar la densidad de mallado, el tipo o tipos de elementos de la discretización, las condiciones de contorno fijadas o el material. El número exacto de puntos necesarios para definir la malla y por tanto su densidad depende del problema en el que se esté trabajando. Aunque es un hecho que, por lo general cuanto mayor es el número de nodos que forman la malla y por ello más pequeños los elementos se consiguen mejores resultados, una densidad de malla excesivamente refinada da lugar a grandes sistemas de ecuaciones, difíciles de solucionar, demandando un gran costo computacional ya sea en recursos informáticos o tiempo de cálculo.

A pesar de que el MEF da soluciones fiables, exhaustivas y que se acercan mucho al comportamiento de la realidad, no son concluyentes por sí

solos, requieren de verificaciones con datos obtenidos de ensayos y métodos experimentales, que son los que aportan datos sobre el análisis directo de estructuras reales.

Un análisis por medio del MEF sigue un procedimiento general al que se muestra en la Figura 1.14.

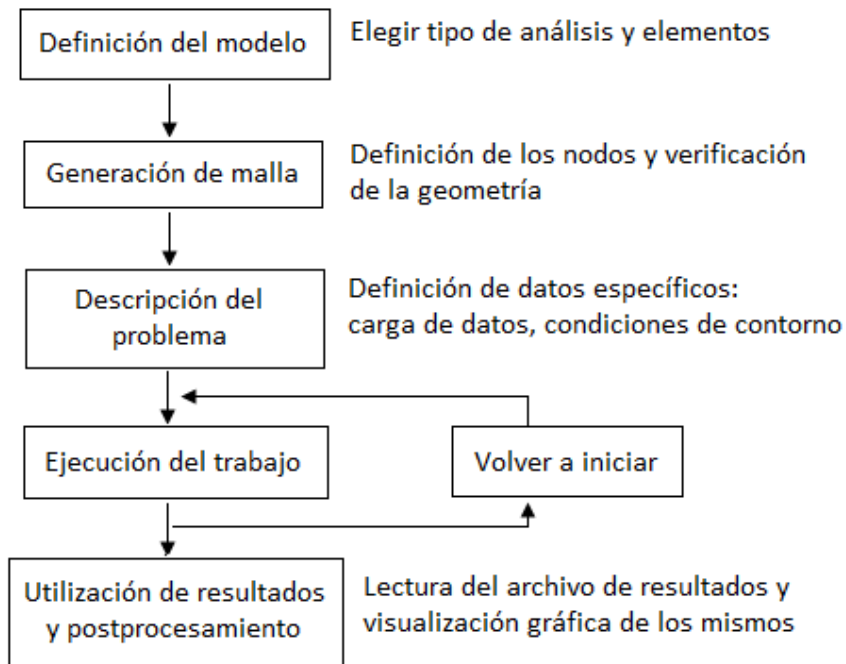


Figura 1.14. Diagrama de flujo de los procedimientos de implementación típicos para el análisis MEF

Con algún criterio de evaluación de error, se decidirá si el análisis es correcto o es necesaria la repetición de alguna de las etapas [36]. Pese a la gran cantidad de información que aportan los programas de computación que utilizan esta herramienta de cálculo (gráficas, tablas, animaciones, etc), su correcto manejo y entendimiento no se logra de otra manera que con experiencia. La persona encargada del análisis por elementos finitos, no sólo debe tener un pleno conocimiento de la materia que está utilizando sino también de los principios en los que se sustenta el método. De este modo se conseguirá una buena interpretación de los datos, obteniéndose una aproximación lo más cercana a la realidad posible, utilizando el menor número de recursos materiales y de tiempo, reduciendo así los costes de la resolución.

Por lo anteriormente descrito, el método se encuentra en una fase de gran expansión, es ampliamente utilizado en la industria y continúan apareciendo cientos de trabajos de investigación en esta rama de la ciencia e ingeniería.

1.6. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo de tesis consiste en sintetizar, caracterizar y conformar piezas cerámicas libres de plomo para ser empleadas en el diseño y construcción de un motor piezoeléctrico lineal libre de plomo, el cual será previamente modelado y optimizado mediante el Método de Elementos Finitos. Para alcanzar este objetivo general se deben abordar los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar cerámicos piezoeléctricos del tipo $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O_3$ (KNL-NTS) a partir de reacción en estado sólido, previa activación mecanoquímica de los precursores.
- Definir el efecto de algunos dopantes tales como el Sb en la estructura y las propiedades del sistema para la optimización del mismo.
- Determinar las propiedades características (d_{33} , e_{33} , E_{33} , etc) de la cerámica de KNL-NTS a fin de poder modelar, optimizar y construir un motor piezoeléctrico ultrasónico lineal.
- Construir y evaluar un modelo elementos finitos modal de la pieza de KNL-NTS. Validar el modelo a partir de un análisis armónico de la admitancia de la cerámica respecto a la del modelo.

1.7. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Como hipótesis general del trabajo se considera que existe la posibilidad de diseñar y fabricar un motor piezoeléctrico ultrasónico a través de un control estricto tanto en la composición como en la microestructura de la cerámica, acompañado de un buen diseño y un correcto modelado del dispositivo a través de métodos numéricos. En el caso de los materiales piezoeléctricos es posible obtener buenas propiedades ferroeléctricas mediante la optimización de las formulaciones y los procesos de conformado apropiados. Esto se puede lograr mediante el desarrollo de soluciones sólidas con composiciones cercanas al BFM y una microestructura libre de poros y fases secundarias. Los materiales basados en KNL-NTS han demostrado tener buenas propiedades para este tipo de aplicaciones, y se considera que es posible incrementar las propiedades piezoeléctricas del sistema a través de cambios en su composición. Además, la implementación del método de elementos finitos permite conocer los modos de vibración y desplazamientos de la cerámica, que luego es útil para diseñar y modelar los motores en forma precisa sin necesidad de construir un prototipo.

Capítulo II

Metodología experimental
y técnicas de caracterización

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. SÍNTESIS DE LOS POLVOS CERÁMICOS

La obtención de los polvos cerámicos se llevó a cabo mediante el proceso de síntesis por reacción en estado sólido. La elección de este método encuentra su justificación en el reto de obtener piezoelectrónicos libres de plomo con buenas propiedades y con posibilidad de ser implantados tecnológicamente. Dentro de las diferentes posibilidades, la reacción en estado sólido ha sido ampliamente empleada en la preparación de piezocerámicos por su fácil implementación industrial y bajo costo de producción.

Para la obtención de las diferentes composiciones se partió de los óxidos y carbonatos formadores de la estructura perovskita. La composición preparada se realizó en base a los trabajos de Saito y Col. y Rubio Marcos a partir de la siguiente estequiometría $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{1-x}Ta_{0.1}Sb_x)O_3$ (KNL-NTS) para $X= 0, 0.02$ y 0.04 . Los precursores, materias primas, que se utilizaron para la síntesis se resumen en la Tabla 2.1 junto con sus principales características.

<i>Materia prima</i>	<i>Peso molecular (g/mol)</i>	<i>Densidad a 25°C (g/cm³)</i>	<i>Punto de fusión (°C)</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Forma física</i>
Na₂CO₃	105.99	2.54	858	Cicarelli, Argentina	99.99%	blanco; monoclinico, higroscópico
K₂CO₃	138.21	2.29	898	Cicarelli, Argentina	99.99%	blanco, monoclinico; higroscópico
Li₂CO₃	73.89	2.11	723	Cicarelli, Argentina	99%	blanco; monoclinico
Nb₂O₅	265.81	4.60	1512	Aldrich, USA	99.9%	blanco; ortorrómbico
Ta₂O₅	441.89	8.20	1784	Aldrich, USA	99.9%	blanco; romboédrico
Sb₂O₅	323.52	4.12	Descomp. a 380 °C	Cicarelli, Argentina	99%	amarillo; cúbico

Tabla 2.1. *Precursores empleados en la preparación de los polvos cerámicos de composición KNL–NTS.*

La etapa de síntesis de los polvos cerámicos comprendió los siguientes pasos:

- Homogenización de precursores, (pre-molienda): Previo a pesar los carbonatos que conforman cada sistema se realizó una molienda de 1,5h en medio alcohólico para homogenizar el tamaño de partícula y disminuir su dispersión. Se empleó un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1450rpm) con intervalos de encendido/apagado 15min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia en relación de una bola por gramo de muestra.
- Secado: Los carbonatos fueron secados por 30 minutos a 200°C para eliminar la presencia de agua. Luego, fueron tamizados por una malla de abertura 150 µm.
- Pesado: Los óxidos y carbonatos se pesaron de acuerdo a la estequiometría de cada composición utilizando una balanza analítica electrónica.

- Molienda: Las mezclas se molieron durante 6 horas en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 1450rpm) con intervalos de encendido/apagado 15min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia en relación de una bola por gramo de muestra. Los polvos fueron secados en estufa a 100°C durante 24h y se tamizaron utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 μm), luego se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire para determinar la temperatura de descomposición de los carbonatos y formación de las diferentes fases.
- Calcinación: Los polvos fueron tratados térmicamente mediante un ciclo de calcinación llevado a cabo en atmósfera de aire en una mufla Indef modelo 230. La Figura 2.1 muestra el perfil de calcinación empleado.

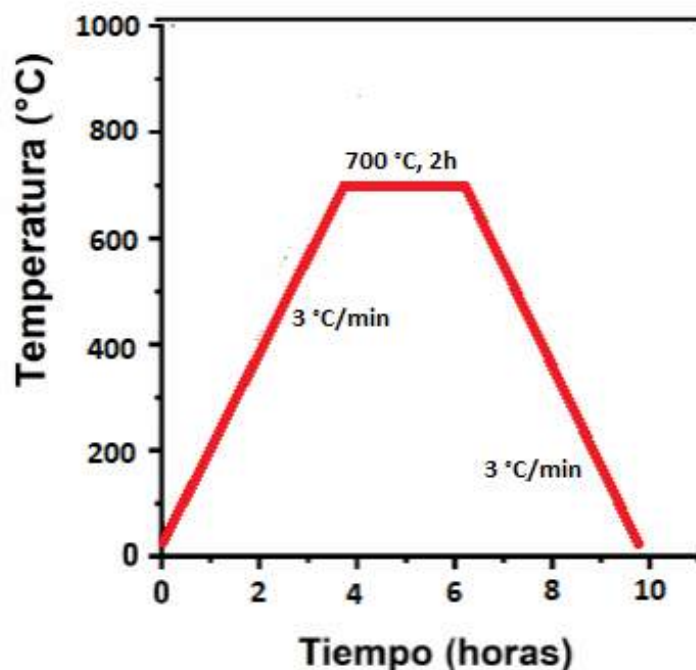


Figura 2.1. Perfil de calcinación empleado para el polvo cerámico de composición KNL-NTS

- Molienda: Tras el proceso térmico, los polvos fueron sometidos a un nuevo ciclo de molienda con el propósito de romper los “cuellos de sinterización” formados durante el proceso de calcinación. Finalmente se

secaron, para eliminar el solvente, en una estufa a 100°C durante 24h y se tamizaron nuevamente utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 μm). Los polvos cerámicos calcinados se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), para verificar la formación de la fase esperada y descartar la presencia de fases secundarias.

2.2. CONFORMADO DE LOS POLVOS Y SINTERIZADO DE LAS PIEZAS

- Conformado: Los polvos calcinados fueron conformados mediante prensado uniaxial empleando vía seca. Se utilizó alcohol polivinílico como ligante (PVA 1,5 ml/g de polvo calcinado), para facilitar el conformado y aumentar la resistencia en verde del material. Con los polvos calcinados y embebidos en el ligante, se conformaron pastillas en forma de disco de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor mediante la aplicación de una presión de 40MPa.
- Sinterizado: El tratamiento de sinterizado se realizó durante 2 hs en atmósfera de aire. Las pastillas fueron dispuestas sobre láminas de platino que evitan posibles reacciones con el crisol de soporte, con “cama y cubierta” de polvo de igual composición a las muestras a sinterizar, para reducir la volatilización de los elementos alcalinos. El tratamiento se realizó en una mufla Indef 230, y se aplicó una rampa de temperatura para la eliminación del ligante orgánico. El ciclo de sinterización se muestra en la Figura 2.2.

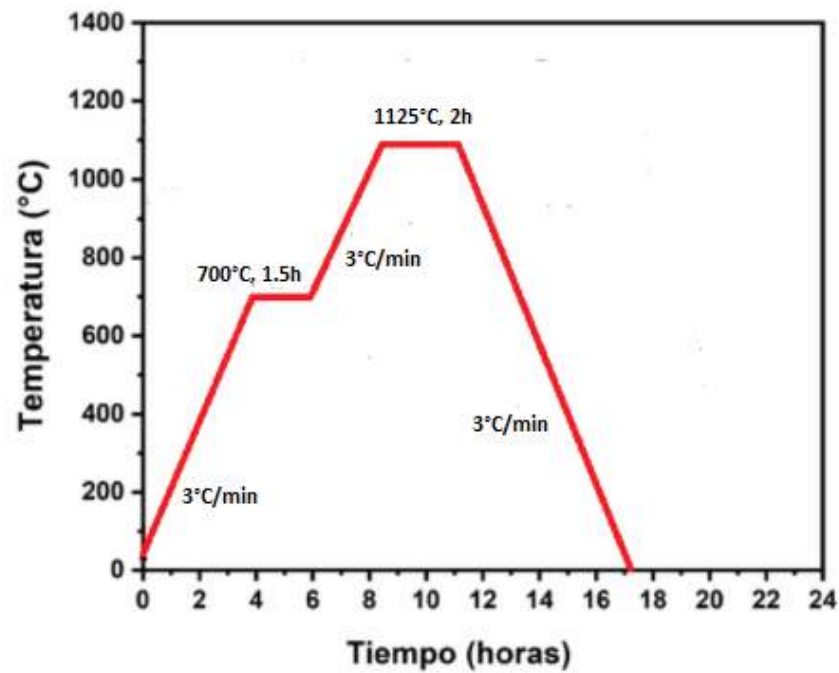


Figura 2.2. Perfil de temperaturas empleado en el proceso de sinterización

En la Figura 2.3 se muestra un esquema que resume las etapas correspondientes a la metodología experimental que se llevó a cabo a lo largo del trabajo, para la obtención de las piezas cerámicas y su caracterización.

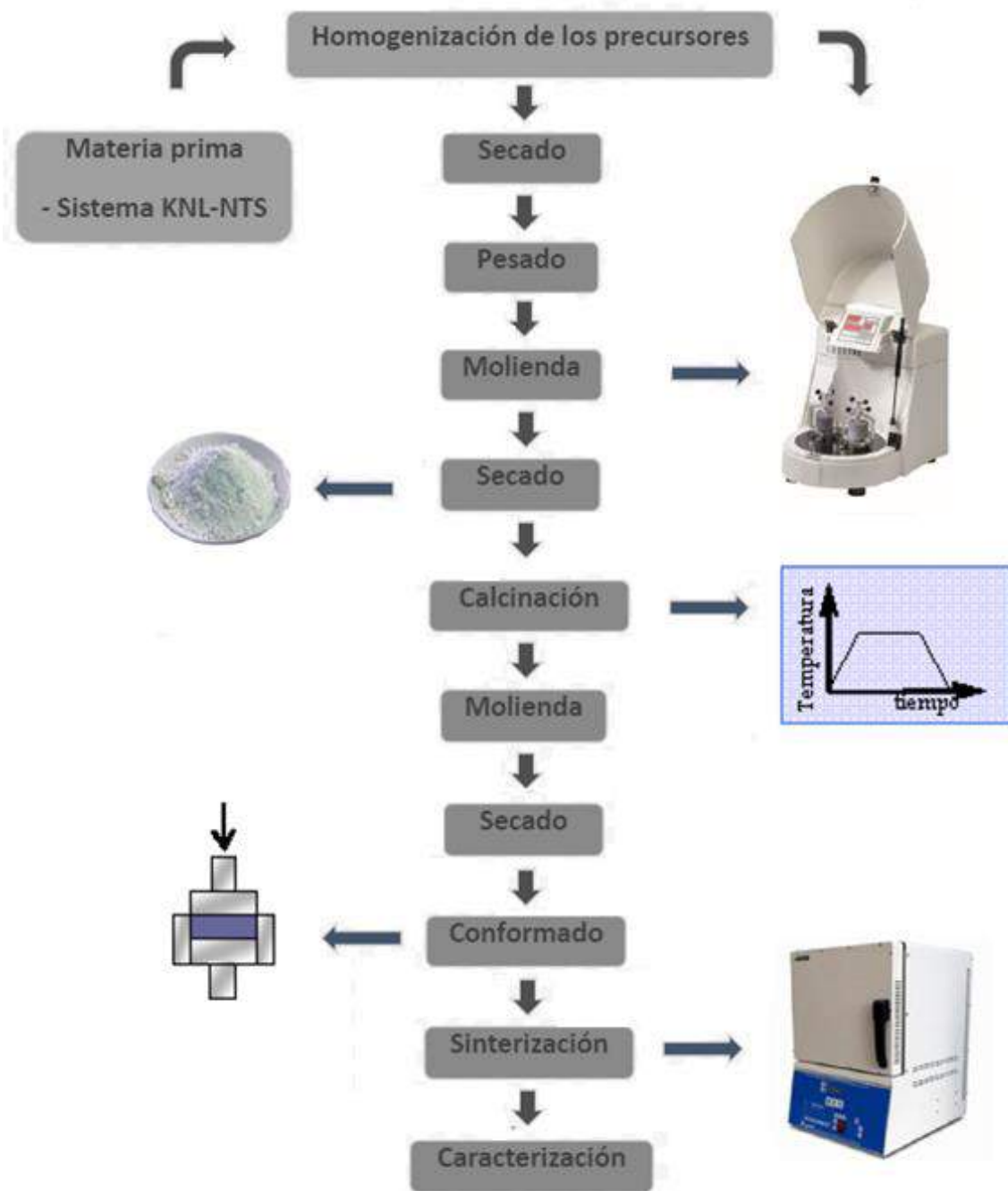


Figura 2.3. Esquema representativo de la etapa experimental

2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La evaluación de las muestras incluyó la caracterización de los polvos en las distintas etapas de síntesis y la caracterización final de los dispositivos sinterizados. Se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía Raman. Asimismo, se determinó la densidad mediante el método de Arquímedes de todas las muestras sinterizadas. En cuanto a la caracterización de las propiedades funcionales, se evaluaron las propiedades dieléctricas a diferentes frecuencias en función de la temperatura, se determinaron las constantes piezoeléctricas y se obtuvieron los ciclos de histéresis.

2.3.1. Medidas de densidad (método de Arquímedes)

La densidad aparente de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua donde se determina el empuje que sufre la muestra al sumergirla en el líquido. Para llevar a cabo este proceso se determinó la masa de las pastillas secas, sumergidas en agua y húmedas. Utilizando la Ecuación 2.1 se cuantificó la densidad aparente de cada una de las muestras. Los datos obtenidos se analizaron para obtener un valor medio de densidad aparente para cada sistema. A partir de este método fue posible también determinar el grado de densificación del material al utilizar valores de densidades teóricas para cada sistema y los valores de porosidad.

$$\delta_{aparente} = \frac{m_{seca} \cdot \delta_{H_2O}}{m_{húmeda} - m_{sumergida}} \quad (2.1)$$

donde m_{seca} es la masa de la muestra en seco, $m_{húmeda}$ es la masa de la muestra húmeda, $m_{sumergida}$ es la masa de la muestra sumergida en agua, y δ_{H_2O} es la densidad del agua a la temperatura de trabajo.

2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los cambios composicionales y las estructuras cristalinas producidas durante la activación química y en tratamientos térmicos para cada sistema, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX). Con esta técnica fue posible confirmar la formación de las fases buscadas, así como detectar la presencia de fases secundarias. El fenómeno de difracción de rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. La ecuación conocida como Ley de Bragg (Ecuación 2.2), expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producir el fenómeno de difracción en un cristal [37].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.2)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda empleada, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Un patrón de difracción presenta picos en distintos valores de ángulos, que están asociados a diferentes espaciados interplanares. A partir de las estructuras cristalográficas que relacionan el sistema cristalino con el espaciado interplanar es posible asociar cada pico con el plano correspondiente. De este modo, los patrones de difracción presentan información inherente a la estructura cristalina de cada sustancia cristalina [37]. Existe una base de datos (JCPDS) que presenta los patrones de difracción característicos de las distintas sustancias cristalinas, y a partir de la comparación del patrón obtenido con los patrones de la base de datos es posible identificar las fases cristalinas presentes. El equipo de difracción utilizado para el desarrollo de este plan de trabajo fue un difractómetro PANalytical, X'pert Pro, Holanda, bajo radiación $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$).

2.3.3. Caracterización microestructural

2.3.3.1. Preparación de las muestras

Previo a realizar la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), las muestras sinterizadas fueron desbastadas con papel de lija de carburo de silicio de distintas granulometrías usando agua como refrigerante, luego se pulieron a espejo utilizando una pulidora y suspensión de alúmina. Por último, fueron reveladas mediante un proceso de “*etching*” o revelado.

- *Etching Térmico*: Las muestras son tratadas térmicamente a 50°C por debajo de su respectiva temperatura de sinterizado durante 25 minutos.

2.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), constituye una herramienta indispensable para la caracterización de superficies. Consiste en la aceleración de un haz de electrones procedentes de un filamento, el cual es localizado mediante lentes electromagnéticas hacia una muestra [38]. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados, y parte de ellos ionizan átomos de la muestra produciendo los denominados electrones secundarios. Estos diferentes procesos que tienen lugar tras la incidencia de los electrones acelerados sobre la muestra, proporcionan distinto tipo de información tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química. Asimismo, junto con los electrones reflejados y secundarios, también se produce la emisión de rayos X. Esta emisión permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1% en la composición atómica, siendo el tamaño de la zona estudiada de 1 μm^2 .

En general, la realización del análisis cuantitativo de la composición de la muestra mediante EDS requiere, además, la aplicación de una serie de correcciones debidas a los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, entre otros, así como la utilización de patrones de

elementos puros o de composición conocida. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz, así como por su grado de enfoque. En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo Hitachi S-4700, Japón.

2.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El efecto Raman se encuentra asociado a la dispersión inelástica de luz por parte de la materia. Cuando una molécula se excita con luz de frecuencia ν , la mayor parte de la luz resulta dispersada en forma elástica, sin cambios en frecuencia (efecto Rayleigh). Una pequeña fracción se dispersa en forma inelástica, con cambios respecto de la frecuencia original (efecto Raman); dichos desplazamientos son característicos de los modos vibracionales (particularmente los simétricos) de la especie dispersante, e independientes de la frecuencia incidente. Un espectro Raman consiste en el registro de la intensidad de luz dispersada en forma inelástica en función del desplazamiento en frecuencia respecto a la original de excitación. Cabe destacar que la técnica es especialmente útil en la determinación de estructuras y simetrías cristalinas. En este trabajo, aportó información de los modos de vibración del octaedro BO_6 de la estructura perovskita bajo diferentes condiciones y fue utilizada para su comparación con los resultados determinados por DRX.

Para esta caracterización, se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, Reino Unido, con un láser de iones Ar de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro. La Figura 2.4 muestra un esquema de los componentes de un equipo convencional de espectroscopia Raman.

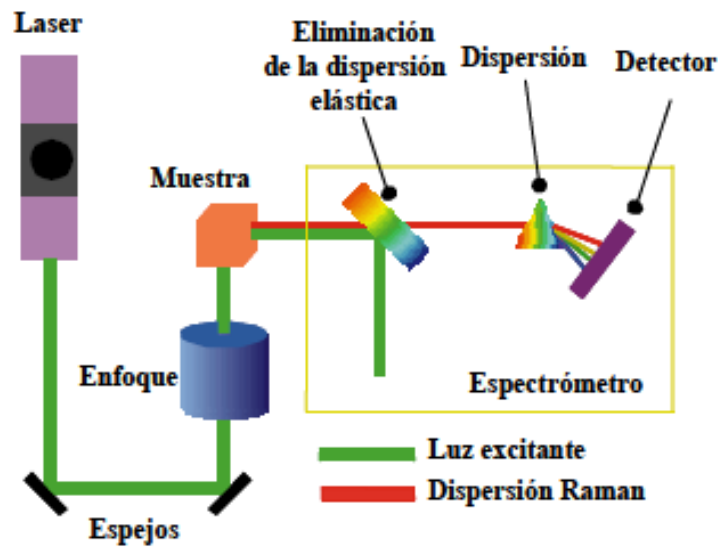


Figura 2.4. Esquema de los componentes de un espectrómetro Raman.

2.3.5. Técnicas de caracterización eléctrica

Con el propósito de caracterizar las propiedades funcionales de las diferentes piezas cerámicas se depositaron electrodos de plata sobre ambas caras plano - paralelas de cada pastilla. Las medidas en función de la temperatura necesitan electrodos “curados” a alta temperatura, en este caso se utilizó pintura de Ag/Pd. Con el objetivo de eliminar los componentes orgánicos de la pintura y mejorar la adhesión de la capa a la pastilla, las muestras, luego de ser pintadas, fueron tratadas térmicamente en una mufla (Indef modelo 330) a 700°C durante 15 minutos.

2.3.5.1. Propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas fueron medidas usando un analizador de impedancias de precisión HP 4294 A, en un rango de temperatura desde 30 a 500°C. Este analizador de impedancias permite realizar un barrido de frecuencias en un rango comprendido entre 20Hz–1MHz, con una resolución de 1mHz. Para el calentamiento de las muestras se emplearon un horno y una

celda de fabricación propia. La adquisición de datos se realizó mediante un software de ingeniería de sistemas (LabVIEW) que garantiza un acceso rápido a la configuración de hardware, datos de medidas y depuración.

Los parámetros determinados fueron la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas $\tan(\delta)$ o factor de disipación. La componente real de la constante dieléctrica se calcula a partir del valor de capacidad (C_p) y de las dimensiones de la muestra, Ecuación 2.3. El valor de la tangente de pérdidas se evaluó a partir del ángulo de desfase entre la intensidad de corriente y el voltaje, como se puede ver en la Ecuación 2.4, siendo el error inferior al 0.5%. La temperatura de Curie fue determinada en el punto de máxima constante dieléctrica, el error en la determinación de la temperatura de Curie es menor a 5°C.

$$\varepsilon = \frac{C_p \cdot h}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (2.3)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4)$$

donde ε' es la parte real de la permitividad, ε'' es la parte imaginaria de la permitividad, C_p es la capacidad, $\tan(\delta)$ es la tangente de pérdida, ε_0 es la permitividad del vacío, h es el espesor, y A es el área del electrodo.

2.3.5.2. Medida piezoeléctrica (d_{33})

Previo a la determinación de la constante piezoeléctrica, las muestras fueron polarizadas. Para ello, las pastillas fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona y se las sometió a un campo eléctrico continuo de 2 kV/mm durante 10 minutos a temperatura ambiente. La constante piezoeléctrica d_{33} fue determinada con un equipo d_{33} Test Meter Sinoceramics, Inc., Rep. Popular de China. El funcionamiento del equipo radica en la aplicación de una fuerza a baja frecuencia sobre la muestra y la señal eléctrica obtenida es procesada y comparada con la de una muestra de referencia para permitir la lectura directa de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

2.3.5.3. Caracterización ferroeléctrica

El histeresímetro se utiliza para analizar y caracterizar eléctricamente materiales cerámicos ferroeléctricos. Las mediciones se realizaron empleando un equipo de fabricación propia a partir del método Sawyer-Tower modificado. El rango de voltaje de medida es de 500 a 4000 V.

Los discos electrodados se colocaron entre los electrodos del portamuestras del equipo. Luego se sumergieron en un baño de silicona, con el fin de evitar la conducción entre cara y cara de la pastilla, debida al alto campo eléctrico aplicado, Figura 2.5. Se realizó un barrido de voltaje a partir de 500V hasta un valor de campo cercano a 4 kV/mm, a una temperatura de 30°C. Del ciclo de histéresis se determina la polarización remanente, P_r , el campo coercitivo, E_c , así como la polarización de saturación, P_s , de las diferentes cerámicas. [39]

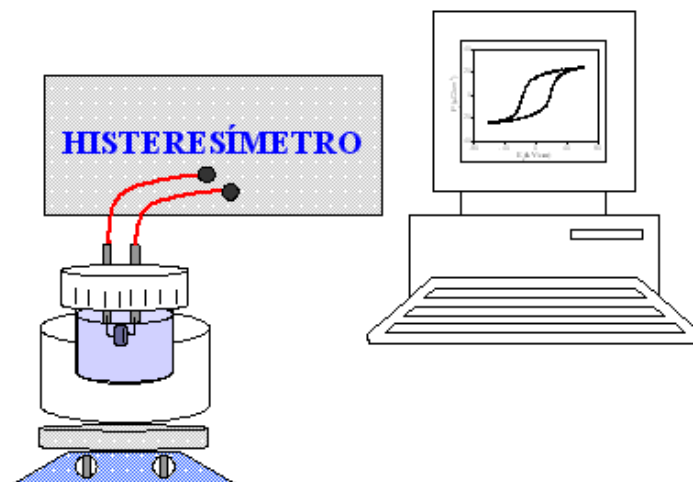


Figura 2.5. Esquema de las medidas ferroeléctricas en función de la temperatura

Capítulo III

Método de Elementos Finitos aplicado
a un material piezoeléctrico

CAPÍTULO III

3. MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS APLICADO A UN MATERIAL PIEZOELECTRICO

La densidad de flujo eléctrico D , la tensión T , el campo eléctrico E y la deformación mecánica S , para un material piezoeléctrico con comportamiento lineal, se relacionan a través de las siguientes ecuaciones constitutivas de la forma *tensión-carga* [40]:

$$\{T\} = [c^E]\{S\} - [e]^T\{E\} \quad (3.1)$$

$$\{D\} = [e]\{S\} + [\varepsilon]\{E\} \quad (3.2)$$

donde, $\{ \}$ definen vectores columnas y $[\]$ definen matrices o vectores filas.

Luego,

$\{T\} = [T_{11} \ T_{22} \ T_{33} \ T_{12} \ T_{13} \ T_{23}]^T$ es el vector esfuerzo o tensión (N/m^2)

$\{S\} = [S_{11} \ S_{22} \ S_{33} \ S_{12} \ S_{13} \ S_{23}]^T$ es el vector deformación (m / m)

$\{E\} = [E_1 \ E_2 \ E_3]^T$ es el vector de campo eléctrico (N/C)

$\{D\} = [D_1 \ D_2 \ D_3]^T$ es la densidad de flujo eléctrico (C/m^2)

Cada componente de los vectores que se muestran anteriormente, están referidos a un sistema inercial ortogonal con base $\{X_1\}$, $\{X_2\}$ y $\{X_3\}$. Finalmente, las matrices constitutivas son:

$$[c^E] = \begin{bmatrix} c_{11}^E & c_{12}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{12}^E & c_{11}^E & c_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ c_{13}^E & c_{13}^E & c_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{66}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}^E \end{bmatrix} \quad \text{tensor elástico (N/m}^2\text{)}$$

$$[\varepsilon^S] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^S & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22}^S & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^S \end{bmatrix} \quad \text{tensor dieléctrico (F/m)}$$

$$[e] = \begin{bmatrix} e_{13} & 0 & 0 \\ e_{13} & 0 & 0 \\ e_{33} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & e_{15} \end{bmatrix}^T \quad \text{tensor piezoeléctrico (C/m}^2\text{)}$$

Donde, los superíndices hacen referencia a la variable que permanece constante en cada caso: campo eléctrico (E) y deformación (S).

Aplicando el principio de los trabajos virtuales, donde para un cuerpo en equilibrio sujeto a desplazamientos virtuales, el trabajo virtual de la energía de deformación interna δU , es igual al trabajo virtual realizado por los esfuerzos externos δW^{ext} menos el trabajo virtual de las fuerzas de inercia $\delta W^{inercia}$, esto es:

$$\delta U = \delta W^{ext} - \delta W^{inercia} \quad (3.3)$$

A partir de la Ecuación (3.3), la variación virtual de la energía de deformación para un material piezoeléctrico resulta:

$$\delta U = \int_V (\{\delta S\}^T \{T\} - \{\delta E\}^T \{D\}) dV \quad (3.4)$$

$$\delta U = \int_V (\{\delta S\}^T [c] \{S\} - \{\delta S\}^T [e] \{E\}) - \{\delta E\}^T [e] \{S\} - \{\delta E\}^T [\varepsilon] \{E\}) dV \quad (3.5)$$

Luego, la variación virtual de las cargas exteriores y de las de inercia, resulta en la siguiente ecuación:

$$\delta W^{ext} - \delta W^{inercia} = \int_V \delta u^T \{F_b\} dV + \int_{\Omega_F} \{\delta u\}^T \{F_b\} d\Omega - \int_{\Omega_\sigma} \delta \varphi \sigma_s d\Omega - \int_V \delta \varphi \sigma_v dV + \{\delta u\}^T \{F_C\} - \delta \varphi Q_C - \int_V \rho \{\delta u\}^T \{\ddot{u}\} dV \quad (3.6)$$

Donde,

$\{\delta u\}$ es la variación virtual de los desplazamientos (m)

$\{\delta \varphi\}$ es la variación virtual del potencial eléctrico (J/C)

F_b : Fuerza distribuida por unidad de volumen (N/m³)

F_Ω : Fuerza distribuida por unidad de superficie (N/m²)

σ_s : Carga de superficie (eléctrica) (C/m²)

σ_v : Carga de volumen (eléctrica) (C/m³)

F_C : Fuerza puntual (N)

Q_C : Carga puntual (eléctrica) (C)

Luego, a partir de las Ecuaciones (3.3, 3.5, 3.6)

$$\int_V [\{\delta S\}^T [C] \{S\} - \{\delta S\}^T [e] \{E\} - \{\delta E\}^T [e] \{S\} - \{\delta E\}^T [\varepsilon] \{E\} - \{\delta u\}^T \{F_b\} + \delta \varphi \sigma_v + \rho \{\delta u\}^T \{\ddot{u}\}] dV - \int_{\Omega_F} \{\delta u\}^T \{F_\Omega\} d\Omega + \int_{\Omega_\sigma} \delta \varphi \sigma_s d\Omega - \{\delta u\}^T \{F_C\} + \delta \varphi Q_C = 0 \quad (3.7)$$

La Ecuación 3.7 fue desarrollada en el marco de la teoría del continuo. Si aplicamos el MEF, el vector de desplazamiento $\{u\}$ y el potencial eléctrico φ son expresados como combinación lineal de los valores nodales a través de funciones de interpolación o funciones de forma, esto es:

$$\{u\} = [N_u] \{u_i\} \quad (3.8)$$

$$\varphi = [N_\varphi] \{\varphi_i\} \quad (3.9)$$

donde, $[N_u]$ y $[N_\varphi]$ son las matrices funciones de forma para los desplazamientos y el potencial eléctrico, respectivamente. Luego $\{u_i\}$ y $\{\varphi_i\}$ son los vectores de desplazamiento nodal y potencial eléctrico nodal, respectivamente. Luego, la deformación mecánica $\{S\}$ y el campo eléctrico $\{E\}$ se relacionan con el desplazamiento $\{u\}$ y el potencial eléctrico φ , respectivamente, de la siguiente manera:

$$\{S\} = [L]\{u\} = [L][N_u]\{u_i\} = [B_u]\{u_i\} \quad (3.10)$$

$$\{E\} = -\nabla\varphi = -\nabla[N_\varphi]\{\varphi_i\} = -[B_\varphi]\{\varphi_i\} \quad (3.11)$$

donde:

$$[B_u] = [L][N_u] \quad (3.12)$$

$$[B_\varphi] = \nabla[N_\varphi] \quad (3.13)$$

$[L]$ es el operador de derivación, el cual relaciona el desplazamiento con la deformación obtenida de la teoría de elasticidad. Su expresión matricial es la siguiente:

$$[L] = \begin{bmatrix} \partial/\partial x & 0 & 0 \\ 0 & \partial/\partial y & 0 \\ 0 & 0 & \partial/\partial z \\ \partial/\partial y & \partial/\partial x & 0 \\ 0 & \partial/\partial z & \partial/\partial y \\ \partial/\partial z & 0 & \partial/\partial x \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Luego, ∇ es el operador gradiente y está dado por:

$$\nabla = \left[\frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \quad \frac{\partial}{\partial z} \right]^T \quad (3.15)$$

Las variaciones virtuales de los desplazamientos y de las deformaciones mecánicas vienen dadas por

$$\{\delta u\} = [N_u] \{\delta u_i\} \quad (3.16)$$

$$\{\delta s\} = [B_u] \{\delta u_i\} \quad (3.17)$$

respectivamente. Por otro lado, la variación virtual del potencial eléctrico y el campo eléctrico es

$$\delta \varphi = [N_\varphi] \{\delta \varphi_i\} \quad (3.18)$$

$$\{\delta E\} = -[B_\varphi] \{\delta \varphi_i\} \quad (3.19)$$

Reemplazando las Ecuaciones (3.10, 3.11, 3.16) en la Ecuación 3.7, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \int_V [\{\delta u_i\}^T [B_u]^T [C] [B_u] \{u_i\} + \{\delta u_i\}^T [B_u]^T [e] [B_\varphi] \{\varphi_i\} + \rho \{\delta u_i\}^T [N_u]^T [N_u] \{\ddot{u}_i\} + \\ & \{\delta \varphi_i\}^T [B_\varphi]^T [e] [B_u] \{u_i\} - \{\delta \varphi_i\}^T [B_\varphi]^T [\varepsilon] [B_\varphi] \{\varphi_i\}] dV - \\ & \int_{\Omega_F} \{\delta u_i\}^T [N_u]^T \{F_\Omega\} d\Omega + \int_{\Omega_\sigma} \{\delta \varphi_i\}^T [N_\varphi]^T \sigma_s d\Omega - \{\delta u_i\}^T [N_u]^T \{F_c\} + \\ & \{\delta \varphi_i\}^T [N_\varphi]^T Q_c - \int_V \{\delta u_i\} [N_u]^T \{F_b\} dV + \int_V \{\delta \varphi_i\}^T [N_\varphi] \sigma_V dV = 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Renombrando las matrices para obtener una notación más compacta:

$$\begin{aligned} & \delta u_i^T (\int_V [B_u]^T [C] [B_u] dV \{u_i\} + \int_V [B_u]^T [e] [B_\varphi] dV \{\varphi_i\} + \int_V \rho [N_u]^T [N_u] dV \{\ddot{u}_i\} - \\ & \int_{\Omega_F} [N_u]^T \{F_\Omega\} d\Omega_F - [N_u]^T \{F_c\} - \int_V [N_u]^T \{F_b\} dV) + \\ & \{\delta \varphi_i\}^T (\int_V [B_\varphi]^T [e] [B_u] dV \{u_i\} - \int_V [B_\varphi]^T [\varepsilon] [B_\varphi] dV \{\varphi_i\} + \int_{\Omega_F} [N_\varphi]^T \sigma_s d\Omega + \\ & [N_\varphi]^T Q_c + \int_V [N_\varphi]^T \sigma_V dV) = 0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Luego:

$$\begin{aligned} & \{\delta u_i\}^T ([K_{uu}]\{u_i\} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_i\} + \{M\}\{\ddot{u}_i\} - \{F_B\} - \{F_\Omega\} - \{F_c\}) + \\ & \{\delta \varphi_i\}^T ([K_{\varphi u}]\{u_i\} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_i\} - \{Q_v\} - \{Q_s\} - \{Q_c\}) = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde las matrices de las ecuaciones anteriores son:

$$\begin{aligned} [M] &= \int_V \rho [N_u]^T [N_u] dV \\ [K_{uu}] &= \int_V [B_u]^T [c] [B_u] dV \\ [K_{u\varphi}] &= \int_V [B_u]^T [e] [B_\varphi] dV \\ [K_{\varphi u}] &= \int_V [B_\varphi]^T [e] [B_u] dV \\ [K_{\varphi\varphi}] &= \int_V [B_\varphi]^T [\varepsilon] [B_\varphi] dV \end{aligned} \quad (3.23)$$

y los vectores $\{F\}$ y $\{Q\}$ que representan la fuerza mecánica y la carga eléctrica respectivamente, son

$$\begin{aligned} \{F_B\} &= \int_V [N_u]^T \{F_B\} dV \\ \{F_\Omega\} &= \int_\Omega [N_u]^T \{F_\Omega\} d\Omega \\ \{F_c\} &= [N_u]^T \{F_c\} \\ \{Q_v\} &= - \int_V [N_\varphi]^T \sigma_v dV \\ \{Q_s\} &= - \int_\Omega [N_\varphi]^T \sigma_s d\Omega \\ \{Q_c\} &= - [N_\varphi]^T Q_c \end{aligned} \quad (3.24)$$

Donde:

F_B : Fuerza distribuida por unidad de volumen

F_Ω : Fuerza distribuida por unidad de superficie

σ_s : Carga de superficie (eléctrica)

σ_v : Carga de volumen (eléctrica)

F_c : Fuerza puntual externa

Q_c : Carga puntual (eléctrica)

Debido a que el vector de desplazamiento virtual $\{\delta u\}$ y el potencial eléctrico virtual $\delta\varphi$ son arbitrarios, la ecuación de movimiento para un elemento finito piezoeléctrico tiene la siguiente forma:

$$[M]\{\ddot{u}_i\} + [K_{uu}]\{u_i\} + [K_{u\varphi}]\{\varphi_i\} = \{F_B\} + \{F_\Omega\} + \{F_c\} \quad (3.25)$$

$$[K_{\varphi u}]\{u_i\} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_i\} = \{Q_v\} + \{Q_s\} + \{Q_c\} \quad (3.26)$$

Expresando las ecuaciones anteriores en un único sistema, resulta:

$$\begin{bmatrix} [M] & [0] \\ [0] & [0] \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{\ddot{u}_i\} \\ \{\ddot{\varphi}_i\} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} [K_{uu}] & [K_{u\varphi}] \\ [K_{\varphi u}] & [K_{\varphi\varphi}] \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \{u_i\} \\ \{\varphi_i\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \{F_B\} + \{F_\Omega\} + \{F_c\} \\ \{Q_v\} + \{Q_s\} + \{Q_c\} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \{F_T\} \\ \{Q_T\} \end{Bmatrix} \quad (3.27)$$

Tomando la segunda fila de la Ecuación 3.27, se tiene:

$$[K_{\varphi u}]\{u_i\} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_i\} = \{Q_T\} \quad (3.28)$$

Despejando el potencial eléctrico φ_i ,

$$\{\varphi_i\} = [K_{\varphi\varphi}]^{-1}\{Q_T\} - [K_{\varphi\varphi}]^{-1}[K_{\varphi u}]\{u_i\} \quad (3.29)$$

A partir de la Ecuación (3.27) y con la Ecuación (3.29) se tiene,

$$\begin{aligned} [K_{uu}]\{u_i\} + [K_{u\varphi}]\{\varphi_i\} &= [K_{uu}]\{u_i\} + [K_{u\varphi}][K_{\varphi\varphi}]^{-1}\{Q_T\} - [K_{u\varphi}][K_{\varphi\varphi}]^{-1}[K_{\varphi u}]\{u_i\} \\ &= ([K_{uu}] - [K_{u\varphi}][K_{\varphi\varphi}]^{-1}[K_{\varphi u}])\{u_i\} + [K_{u\varphi}][K_{\varphi\varphi}]^{-1}\{Q_T\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

De esta forma, podemos desacoplar el sistema de Ecuaciones (3.27), dejando la primera ecuación de la misma en términos de desplazamientos

$$\begin{aligned}
 [M]\{\ddot{u}_i\} + [K^*]\{u_i\} + [K_{u\phi}][K_{\phi\phi}]^{-1}\{Q_T\} &= \{F_T\} \\
 [M]\{\ddot{u}_i\} + [K^*]\{u_i\} &= \{F^*\}
 \end{aligned}
 \tag{3.31}$$

donde,

$$\{F^*\} = \{F_T\} - [K_{u\phi}][K_{\phi\phi}]^{-1}\{Q_T\}$$

Resolviendo la Ecuación (3.31), se calculan los desplazamientos que luego se utilizan para calcular el potencial eléctrico ϕ_i por medio de la Ecuación (3.29).

3.1. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA

En primer lugar, se particularizan las matrices para un elemento finito determinado [41]. En este caso se trata de un tetraedro con interpolación lineal, ver Figura 3.1. Cada nodo tiene cuatro grados de libertad: tres desplazamientos y un potencial eléctrico, teniendo en total 16 grados de libertad.

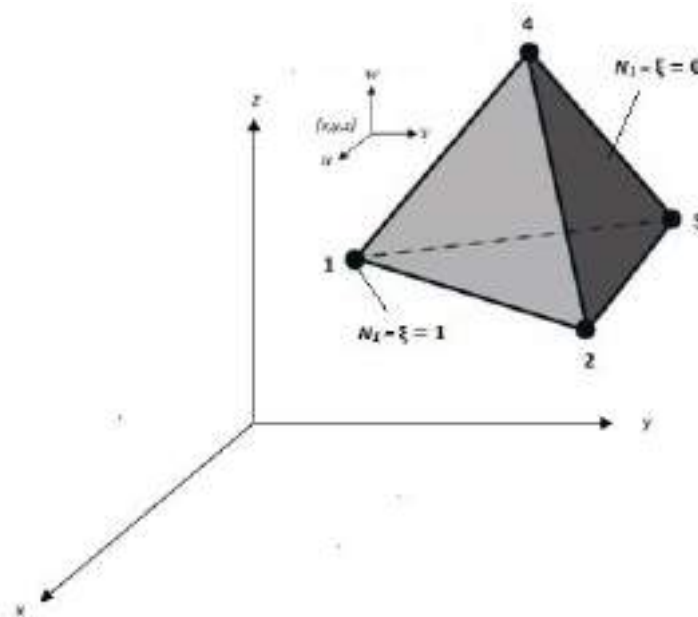


Figura 3.1. Elemento tetraédrico

Los grados de libertad se organizan como dos vectores separados, uno mecánico y otro eléctrico:

$$\{u\} = \{u_1 v_1 w_1 u_2 v_2 w_2 u_3 v_3 w_3 u_4 v_4 w_4\}^T \quad (3.32)$$

$$\{\varphi\} = \{\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \varphi_4\}^T \quad (3.33)$$

Se definen cuatro funciones de forma (N_1, N_2, N_3 y N_4), donde N_i es igual a 1 en el nodo i y 0 en los otros tres nodos. Específicamente, N_1 es 0 en los nodos 2, 3 y 4 y aumenta linealmente hasta 1 en el nodo 1. Usando el elemento mostrado en la Figura 3.2. podemos definir las funciones de forma como:

$$N_1 = \xi$$

$$N_2 = \eta$$

$$N_3 = \zeta$$

$$N_4 = 1 - \xi - \eta - \zeta$$

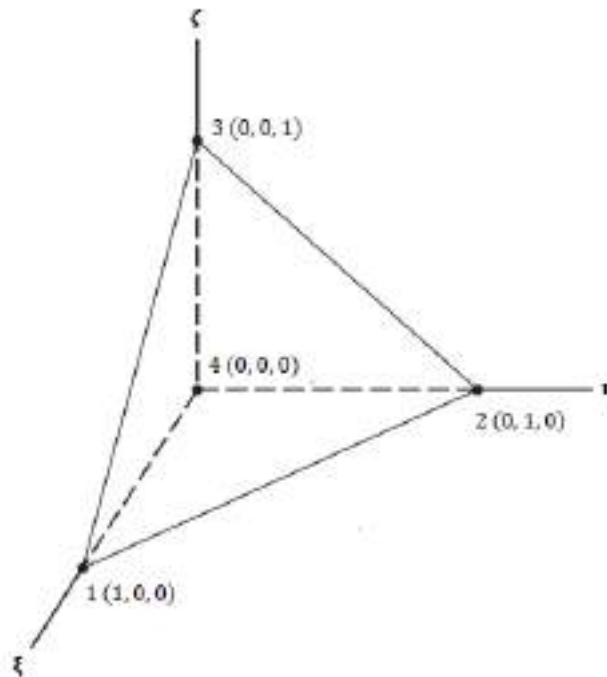


Figura 3.2. Elemento finito tetraédrico con sus coordenadas naturales

Las matrices de funciones de forma para los desplazamientos y el potencial eléctrico se definen a partir de las Ecuaciones (3.8,3.9):

$$[N_u] = \begin{bmatrix} N_1 & 0 & 0 & N_2 & 0 & 0 & \dots & N_4 & 0 & 0 \\ 0 & N_1 & 0 & 0 & N_2 & 0 & \dots & 0 & N_4 & 0 \\ 0 & 0 & N_1 & 0 & 0 & N_2 & \dots & 0 & 0 & N_4 \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

$$[N_\varphi] = [N_1 N_2 N_3 N_4] \quad (3.35)$$

donde $[N_u]_{(3 \times 12)}$ interpola los desplazamientos (campo vectorial tridimensional), mientras que $[N_\varphi]_{(1 \times 4)}$ interpola el campo eléctrico (campo escalar). Luego, de las Ecuaciones (3.12,3.13) se calculan las matrices de las derivadas de las funciones de forma de la siguiente manera:

$$[B_u]_{(6 \times 12)} = [L][N_u] \quad (3.36)$$

$$[B_\varphi]_{(3 \times 4)} = \nabla[N_\varphi] \quad (3.37)$$

Las derivadas de las funciones de forma respecto de las coordenadas cartesianas se calculan aplicando la regla de la cadena, que se puede expresar en términos de la matriz jacobiana $[J]$.

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial z} \end{Bmatrix} = [J] \begin{Bmatrix} \frac{\partial N_i}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial z} \end{Bmatrix}$$

De acuerdo con esta expresión, las derivadas cartesianas de las funciones de forma se calculan a partir de la inversa de la matriz jacobiana y de las derivadas de las funciones de forma respecto de las coordenadas naturales. Los términos de $[J]^{-1}$ están dados por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial x}{\partial \xi} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \xi} x_i & \frac{\partial x}{\partial \eta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \eta} x_i & \frac{\partial x}{\partial \zeta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} x_i \\
 \frac{\partial y}{\partial \xi} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \xi} y_i & \frac{\partial y}{\partial \eta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \eta} y_i & \frac{\partial y}{\partial \zeta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} y_i \\
 \frac{\partial z}{\partial \xi} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \xi} z_i & \frac{\partial z}{\partial \eta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \eta} z_i & \frac{\partial z}{\partial \zeta} &= \sum \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} z_i
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

El determinante del Jacobiano se usa para transformar las integrales desde el sistema de coordenadas globales al de coordenadas locales, como se muestra a continuación:

$$dV = dx dy dz = \det [J] d\xi d\eta d\zeta \tag{3.39}$$

De esta forma se logra cambiar los límites de integración y facilitar la aplicación del método de Gauss [41]. Las integrales mostradas en (3.8) son calculadas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 I &= \int_V f(x, y, z) dV = \int_0^1 \int_0^{1-\xi} \int_0^{1-\xi-\eta} f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = \sum_{i=1}^{n_{gp}} \sum_{j=1}^{n_{gp}} \sum_{k=1}^{n_{gp}} \omega_i \omega_j \omega_k \\
 &\det [J(\xi_i, \eta_j, \zeta_k)] f(\xi_i, \eta_j, \zeta_k)
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

donde n_{gp} son los números de puntos de Gauss utilizados para la integración numérica.

3.2. ANÁLISIS MODAL

La placa cerámica de un motor piezoeléctrico posee modos de vibración que se excitan a una determinada frecuencia, los mismos dependen de las propiedades geométricas y electromecánicas del sistema. Con el MEF, es posible determinar los modos y frecuencias de la pieza del motor en estudio.

Para analizar la vibración natural de una estructura se supone que el vector de desplazamientos nodales, variable en el tiempo, es de la siguiente forma:

$$\{u\} = \{A\} \text{sen}(\omega t + \alpha) \quad (3.41)$$

Donde $\{A\}$ es el vector formado por las amplitudes de los desplazamientos nodales, ω es la frecuencia de vibración y α es el ángulo de fase. Luego, las velocidades y aceleraciones se obtienen derivando la Ecuación (3.41) con respecto al tiempo una vez y dos veces, respectivamente. Entonces,

$$\{\dot{u}\} = \{A\} \text{cos}(\omega t + \alpha)\omega \quad (3.42)$$

$$\{\ddot{u}\} = -\{A\} \text{sen}(\omega t + \alpha)\omega^2 \quad (3.43)$$

Considerando un análisis modal en oscilaciones libres, esto es $\{F^*\} = \{0\}$, entonces la Ecuación (3.31) queda:

$$-[M]\{A\} \text{sen}(\omega t + \alpha)\omega^2 + [K^*]\{A\} \text{sen}(\omega t + \alpha) = \{U\} \quad (3.44)$$

$$([K^*] - \omega^2[M])\{A\} = \{0\} \quad (3.45)$$

Este es un problema de autovalores y autovectores, donde los autovalores son iguales al cuadrado de las frecuencias naturales ω y $\{A\}$ son los autovectores o modos de vibración.

3.3. ANÁLISIS ARMÓNICO

Para el diseño de un motor piezoeléctrico como el que se pretende estudiar en esta tesis, se requiere conocer la respuesta en frecuencia del sistema para determinar las frecuencias de resonancia donde se alcanzan los desplazamientos con mayores amplitudes. El análisis consiste en determinar los desplazamientos para un voltaje que es aplicado en los terminales del piezoeléctrico. El voltaje aplicado es conocido y se considera que no hay fuerzas mecánicas externas aplicadas, entonces:

$$[M]\{\ddot{u}_i\} + [K_{uu}]\{u_i\} + [K_{u\phi}]\{\phi_i\} = \{F\} \quad (3.46)$$

$$[K_{\varphi u}]\{u_i\} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_i\} = \{Q\} \quad (3.47)$$

donde los efectos disipativos son despreciados.

Si se tienen en cuenta cargas armónicas con una frecuencia de excitación ω , entonces,

$$\{u_i\} = \{U_0\} e^{j\omega t} \quad (3.48)$$

$$\{\varphi_i\} = \{\varphi_0\} e^{j\omega t} \quad (3.49)$$

$$\{F\} = \{F_0\} e^{j\omega t} \quad (3.50)$$

$$\{Q\} = \{Q_0\} e^{j\omega t} \quad (3.51)$$

Derivando la Ecuación (3.48) con respecto al tiempo una vez y dos veces se obtiene:

$$\{\dot{u}_i\} = \{U_0\} \omega e^{j\omega t} \quad (3.52)$$

$$\{\ddot{u}_i\} = -\{U_0\} \omega^2 e^{j\omega t} \quad (3.53)$$

respectivamente.

Luego, reemplazando desde la Ecuación (3.48) a la Ecuación (3.53) en las Ecuaciones (3.46,3.47), resulta:

$$-[M]\{U_0\}\omega^2 e^{j\omega t} + [K_{uu}]\{U_0\}e^{j\omega t} + [K_{u\varphi}]\{\varphi_0\}e^{j\omega t} = \{F_0\} e^{j\omega t} \quad (3.54)$$

$$[K_{\varphi u}]\{U_0\} e^{j\omega t} + [K_{\varphi\varphi}]\{\varphi_0\}e^{j\omega t} = \{Q_0\} e^{j\omega t} \quad (3.55)$$

Escribiendo las Ecuaciones (3.54, 3.55) de forma matricial:

$$\begin{bmatrix} -[M]\omega^2 + [K_{uu}] & [K_{u\varphi}] \\ [K_{\varphi u}] & [K_{\varphi\varphi}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{U_0\} \\ \{\varphi_0\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{F_0\} \\ \{Q_0\} \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

Finalmente, resolviendo este sistema para las distintas frecuencias de resonancia ω , se obtienen las amplitudes de los desplazamientos U_0 y potencial eléctrico φ_0 .

3.4. VALIDACIÓN DEL SOFTWARE

Se realizó una validación del Software de elementos finitos Oofelie [42], utilizado en esta tesis, a partir del trabajo “Application of ANSYS APDL in the Design of Piezoelectric Transducer” [43], donde se analizaron las frecuencias de resonancia y los modos de vibración. La geometría consiste en un anillo cerámico piezoeléctrico (PZT-4) y una placa metálica (acero SUS304) como se muestra en la Figura 3.3.

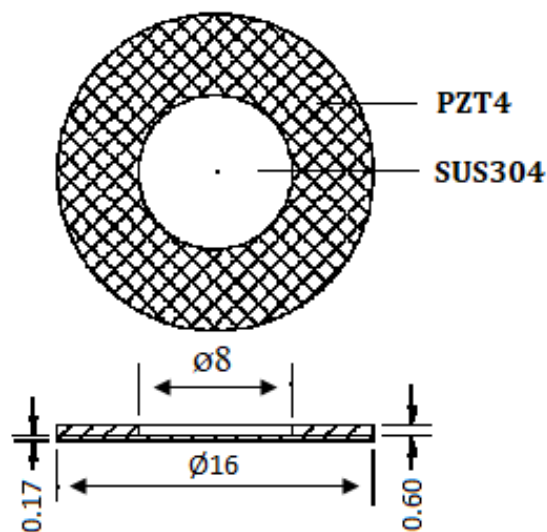
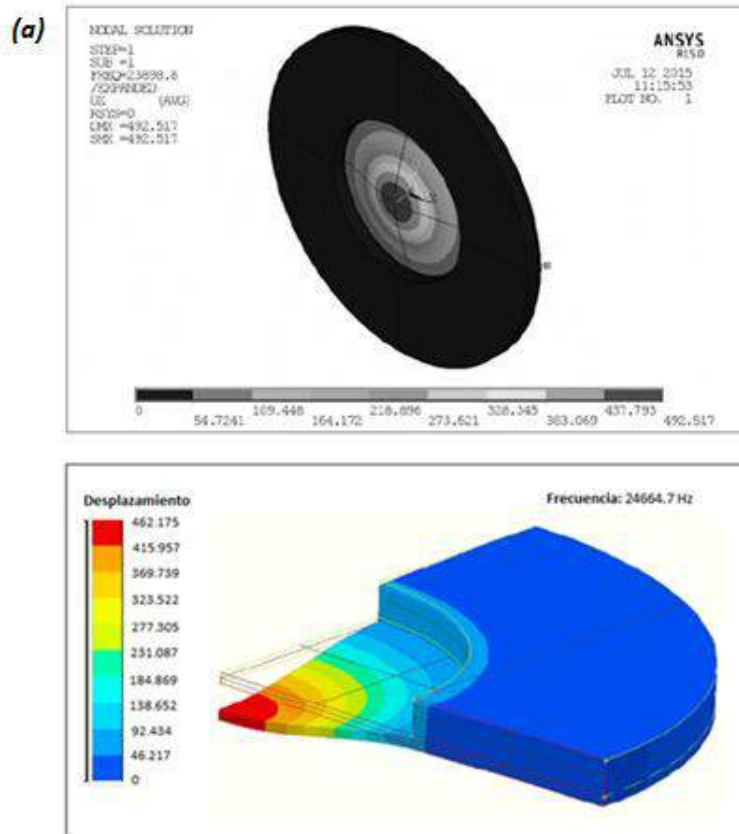


Figura 3.3. Diagrama de la estructura de la placa piezoeléctrica

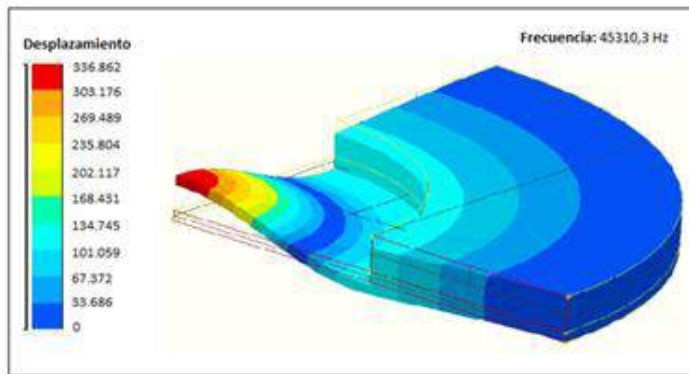
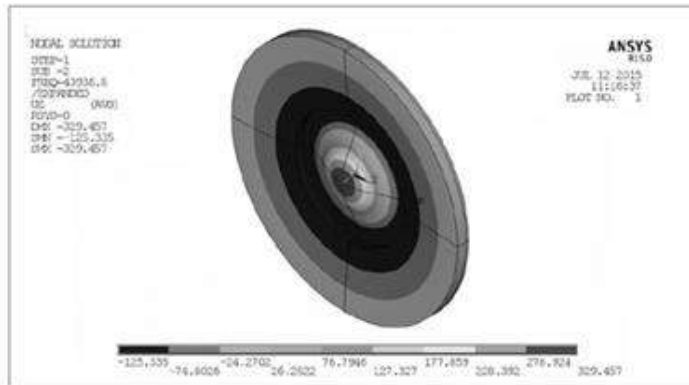
Para el análisis que se ha realizado en esta tesis, se utilizó la geometría tridimensional modelando sólo una cuarta parte de la cerámica, ya que por simetría es equivalente y así es menos costoso a nivel de cálculo. El tamaño de malla utilizado fue de 0.08mm.

En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos mediante Oofelie comparados con el trabajo de referencia del primer, segundo, quinto y octavo

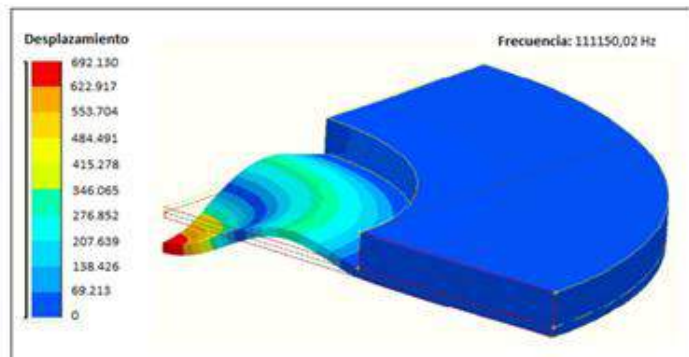
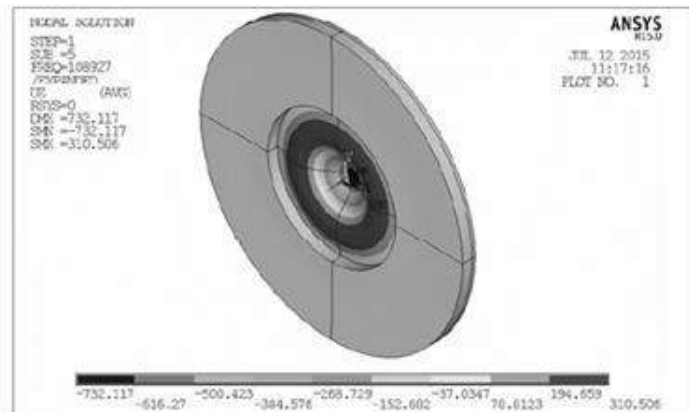
modo de vibración. Según los resultados, se pudo comprobar que las soluciones obtenidas mediante la simulación en el Software Oofelie se muestran acorde al trabajo de referencia, validando así el programa utilizado para el desarrollo de esta tesis.



(b)



(c)



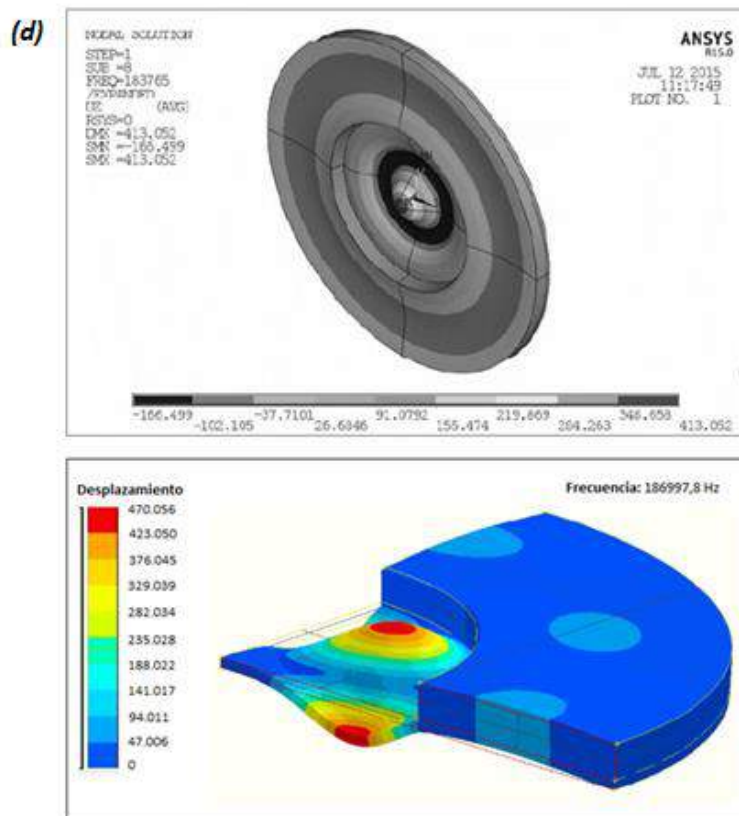
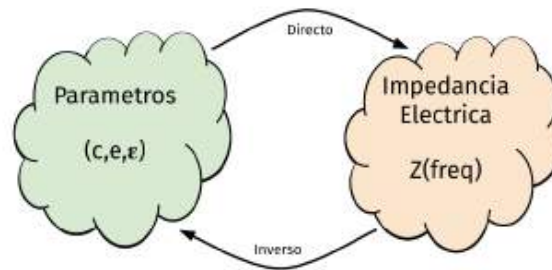


Figura 3.4. Análisis de los modos de vibración de (a) primer orden (b) segundo orden (c) quinto orden (d) octavo orden. La imagen superior muestra el resultado de referencia y la inferior el calculado mediante Oofelie.

3.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN EL MODELO PIEZOELÉCTRICO

La determinación de los parámetros del modelo no es simple, ya que es un sistema con varios grados de libertad. [44] El primer paso es determinar la curva de impedancia eléctrica experimental a partir de un analizador de impedancia eléctrica directamente en la cerámica. Por otra parte, se debe realizar una simulación de elementos finitos que reproduzca la curva de impedancia de la cerámica, para lo que es necesario tener los datos de la geometría de la pieza, densidad y valores iniciales de las constantes del modelo piezoeléctrico. A partir de esto se implementa un método de optimización que ajusta los parámetros del modelo hasta minimizar la distancia entre la curva experimental y la obtenida mediante el algoritmo MEF.

El objetivo es determinar los parámetros del modelo piezoeléctrico, que en el caso de cerámicas axisimétricas serán diez constantes complejas, la identificación se realiza a partir de la curva de impedancia eléctrica. Se sabe cómo resolver el problema de obtener la curva de impedancia a partir de los parámetros del modelo, en este caso se quiere resolver el problema inverso.



El ajuste final depende fuertemente de conocer un conjunto de parámetros “cercano” para utilizar como condición inicial, puede utilizarse información provista por el fabricante o datos reportados para alguna cerámica de similares características.

La impedancia obtenida mediante el MEF (Z_{FEM}) es comparada con la obtenida experimentalmente mediante una función de costo (tomando el error cuadrático medio). Existe un criterio de parada que en función del resultado obtenido decide si la solución es buena o si continúa el proceso de optimización. Entonces, se aplica alguna técnica de optimización para elegir nuevos valores de las constantes del modelo piezoeléctrico y continuar de esta manera con el ciclo. Este proceso se puede ver en el esquema mostrado en la Figura 3.5.



Figura 3.5. Diagrama de proceso de optimización utilizado en técnicas basadas en el MEF.

Para estudiar la sensibilidad de la curva respecto a un parámetro, se calculan sucesivas simulaciones MEF variando solo la parte real del parámetro a estudiar, luego se pueden observar las variaciones en la forma de la curva debido a ese parámetro. De los estudios de sensibilidad se desprende qué parámetros afectan más a qué modos y cuáles no parecen influenciar tanto su frecuencia, el objetivo es acercar ambas curvas moviendo sólo la parte real de los parámetros más sensibles (el efecto de la parte imaginaria en las frecuencias de los modos es despreciable). Luego de este proceso se utilizan los parámetros obtenidos para lanzar el algoritmo de refinamiento, este será el encargado de realizar la minimización final sobre el espacio de los diez parámetros complejos.

Estas técnicas implican ejecutar un algoritmo MEF en cada paso de ajuste, eso hace que el proceso sea costoso desde el punto de vista computacional y conlleve tiempos largos de cómputo para el algoritmo completo. Los resultados de aplicar la técnica en el caso del trabajo presentado se pueden observar en la Figura 3.6.

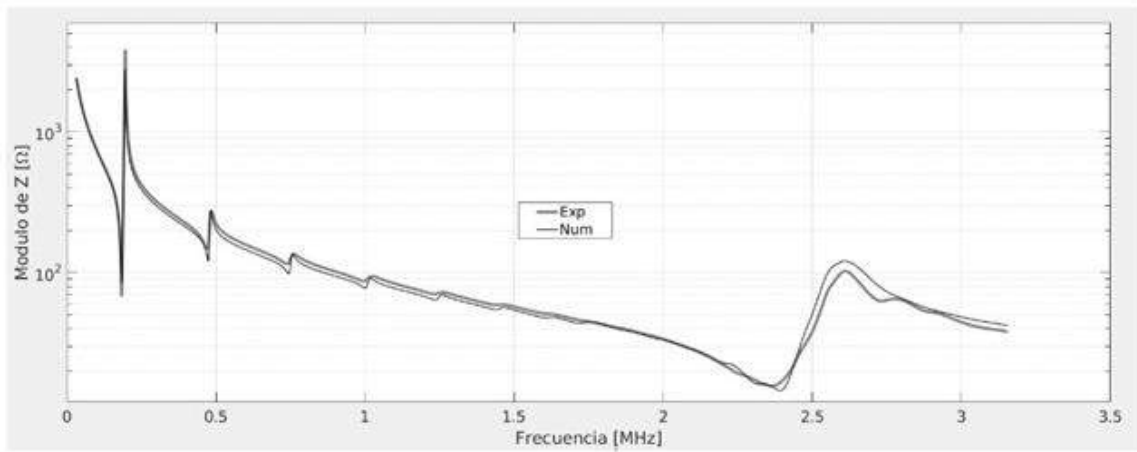


Figura 3.6. *Curva experimental vs ajustada*

El análisis e identificación de parámetros fue realizado en la Universidad de la República por el Prof. Nicolás Pérez en colaboración.

Capítulo IV

Estudio del sistema KNL-NTS

CAPÍTULO IV

4. INTRODUCCIÓN

En los materiales piezoeléctricos es fundamental el conocimiento del efecto de cada elemento en el sistema para obtener microestructuras uniformes y densas, con optimas propiedades. El diseño composicional de piezoeléctricos libres de plomo basados en el KNN está siendo una de las estrategias para dilucidar los aspectos por los que se rigen estos sistemas. Para ello se ha trabajado en multitud de soluciones sólidas y estos materiales han sido fuertemente estudiados, sin embargo, se considera que puede haber una optimización de los mismos realizando variaciones en la composición.

Diferentes resultados mostraron que las sustituciones iónicas tienen un rol muy importante en la mejora de la densificación y de las propiedades eléctricas para sistemas basados en KNN. Las sustituciones de los cationes Na^+ y K^+ con iones de Li^+ disminuyen la temperatura de sinterización (actúan como ayudantes de la sinterización), incrementan la temperatura de Curie (T_c) y desplazan la transición ortorrómbica - tetragonal (T_{O-T}) a menores temperaturas [45,46]. Mientras que, las sustituciones de Nb con iones Ta^{+5} dificultan el crecimiento anormal del grano, producen un aumento de la temperatura de sinterización y disminuciones en las temperaturas de Curie y de transición de fase T_{O-T} [47,48].

En el caso de las sustituciones de Nb con iones Sb^{+5} , este produce una mejora en la densificación incrementando el tamaño de grano, y al igual que en el caso del Ta^{+5} produce un descenso en las temperaturas de transición T_{O-T} y T_c . [49] El Sb^{+5} tiene un menor límite de solución sólida comparado con el Ta^{+5} , lo que favorece la rápida formación de transiciones ferro–paraeléctrica difusas.

En este capítulo, se realiza un análisis del sistema $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_x)\text{O}_3$ ($\text{KNL-N}_{1-x}\text{TS}_x$) y se estudia la influencia del contenido de Sb sobre su estructura y propiedades eléctricas. Las cerámicas fueron sintetizadas con distintos contenidos de Sb ($x = 0, 0.02$ y 0.04) con el fin de analizar la evolución del sistema. Como resultado de estos experimentos, fue posible analizar el efecto en la microestructura, constante piezoeléctrica y propiedades

ferroeléctricas, lo cual es fundamental para mejorar las propiedades y desarrollar nuevas tecnologías.

4.1. MÉTODO DE SINTESIS

La obtención de las cerámicas de $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{1-x}Ta_{0.1}Sbx)O_3$ (KNL-N_{1-x}TS_x) se realizó a partir del método de reacción en estado sólido, previa activación mecano química de los precursores (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , Ta_2O_5), tal como se explicó en el Capítulo II.

4.2. RESULTADOS OBTENIDOS

4.2.1. Caracterización estructural y microestructural

Una técnica clásica para recabar información sobre la estructura y fases cristalinas en materiales cerámicos es la difracción de rayos X (DRX). Los patrones de difracción de las muestras de (KNL-N_{1-x}TS_x) con diferentes concentraciones de Sb (0, 0.02 y 0.04) y sinterizadas a 1125 °C se pueden observar en la Figura 4.1. Se aprecia claramente que todas las muestras presentan una estructura tipo perovskita, sin presencia de fases secundarias. En este sentido, el análisis de los picos de difracción localizados entre $44^\circ < 2\theta < 47^\circ$ (Figura 4.2), correspondientes a los planos (002) y (200) muestra un claro desdoblamiento de ambos planos. Lo que implica que coexisten las fases ortorrómbica y tetragonal, pudiéndose mencionar dada la mayor intensidad del plano (200) que la estructura es mayoritariamente tetragonal [50].

Debido a la diferencia de radios iónicos entre el Sb^{+5} (0.62Å) y Nb^{+5} (0.69Å), la incorporación de este último, produce una distorsión de la red cristalina y, como lo indican algunos autores, una disminución de parámetro de red 'a' [52]. Lo que provoca un aumento en la relación de tetragonalidad c/a. Esto se corrobora al observar el desplazamiento de los picos de difracción a mayores valores. La evolución de la estructura se produce por la difusión de los cationes dentro de la red cristalina, donde hay un cambio del tamaño de celda por la

incorporación de un catión más chico. También se puede observar que el incremento del contenido de Sb genera un aumento leve en la intensidad de los picos de DRX, que se puede producir por un aumento del tamaño de partícula de la fase perovskita.

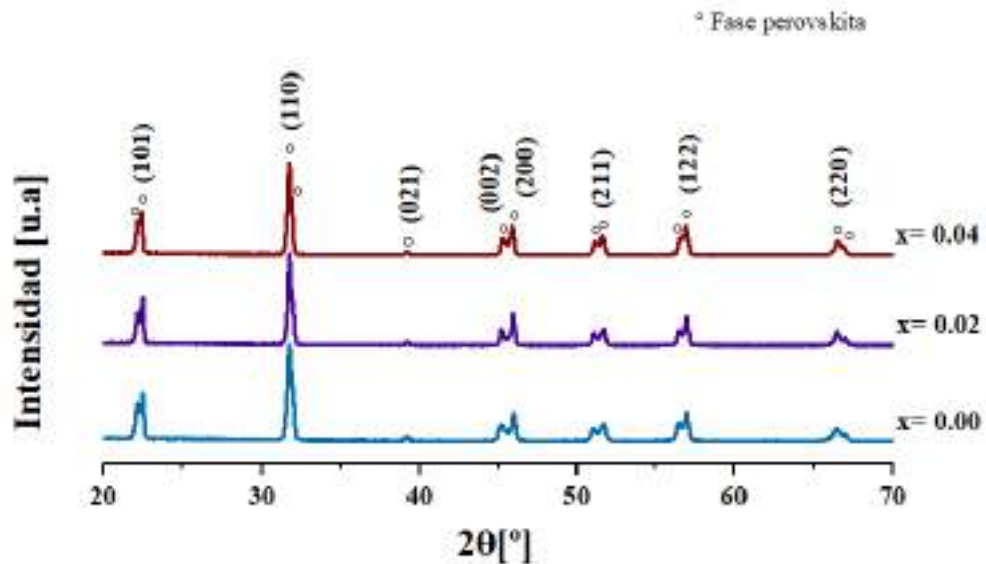


Figura 4.1. Espectros de difracción de rayos X de los polvos de KNL-NTS

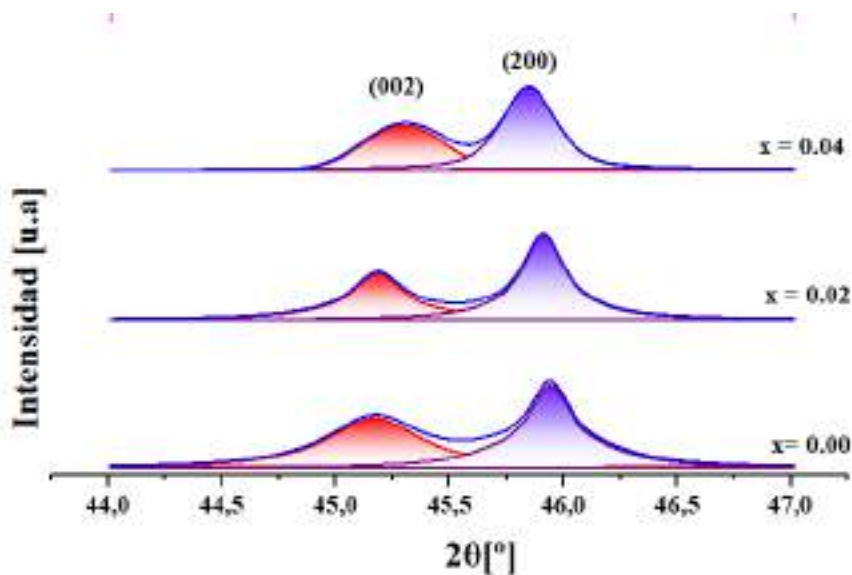


Figura 4.2. Ampliación de la región 2θ desde 44° hasta 47° . La curva resultante de la deconvolución en color rojo corresponde a la fase ortorrómbica, mientras que la curva de color violeta está relacionada con la fase tetragonal

La Figura 4.3 muestra las curvas obtenidas mediante espectroscopía Raman en el rango entre 100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} . El espectro Raman se puede explicar a partir de los modos vibracionales de cationes aislados y poliedros de coordinación. [52,53] En este caso, las vibraciones se originaron a partir de los modos de traslación de los cationes K^+ , Na^+ y de éstos con los modos internos de los octaedros de NbO_6 . Por lo que, el sistema exhibe seis modos internos, $A_{1g}(v1) + E_g(v2) + 2F_{1u}(v3, v4) + F_{2g}(v5) + F_{2u}(v6)$. Entre estos modos, los modos $A_{1g}(v1)$, $E_g(v2)$ y $F_{1u}(v3)$ son modos de estiramiento y los demás son modos de flexión o deformación [53]. La presencia de los modos de vibración Raman evidencia nuevamente que la estructura cristalina de la composición es del tipo perovskita.

Un modo de vibración de la fase perovskita de especial interés es el modo $A_{1g}(v1)$ por ser un modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro. La región entre 500 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se representa en la Figura 4.4a, el modo de vibración $A_{1g}(v1)$, el cual muestra un incremento de la constante de fuerza del enlace que provoca un acortamiento en la distancia de enlace entre el catión B^{+5} y sus oxígenos coordinados en posición octaédrica. Lo que se puede atribuir a un aumento de la tetragonalidad, que genera un incremento de la distorsión de la estructura perovskita y produce un acortamiento en la distancia de enlace.

Por otro lado, los hombros a 149 cm^{-1} y 253 cm^{-1} están relacionados con los modos de traslación de los cationes K^+ , Na^+ y con su interacción con el octaedro de NbO_6 . [53] El modo de rotación del octaedro de NbO_6 corresponde al pico de 112 cm^{-1} y el modo acoplado de v_1 y v_5 es considerado comúnmente como el hombro de 864 cm^{-1} . En general, sólo los modos $A_{1g}(v1)$, $E_g(v2)$ y $F_{2g}(v5)$ son activados mediante Raman y son considerados relativamente fuertes en sistemas similares [16,38]. En este sentido se puede observar, en la Figura 4.4, un leve corrimiento a mayores frecuencias debido a la presencia de Sb. Este corrimiento es más marcado en los sistemas con 0.02% de Sb, probablemente debido a una reducción del grado de cristalinidad de la perovskita.

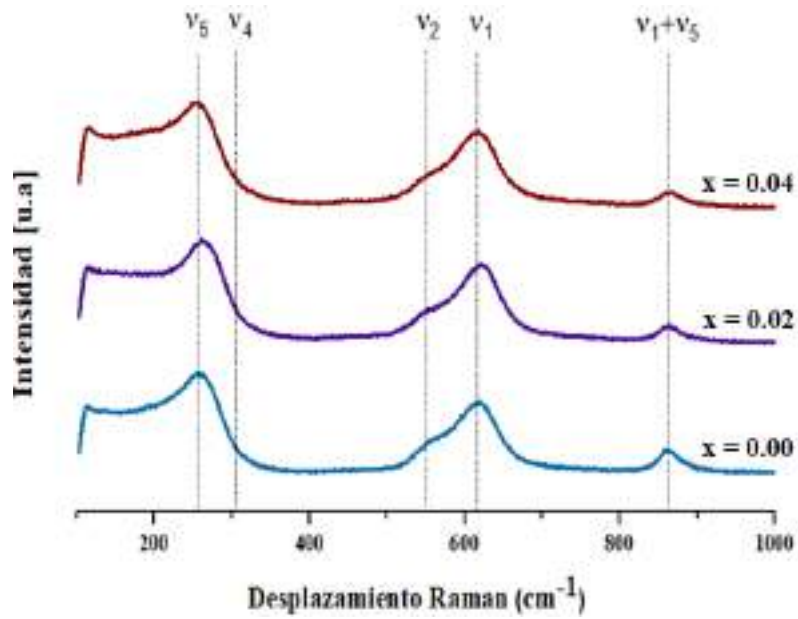
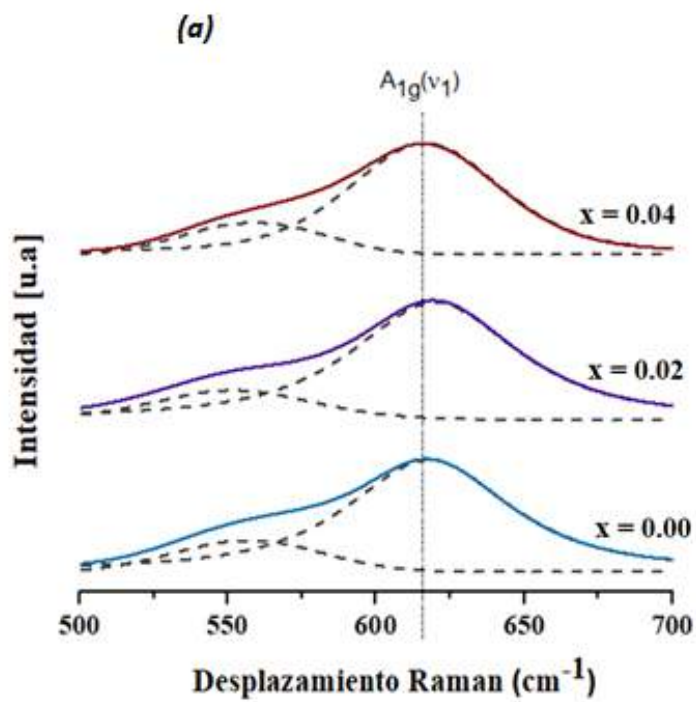


Figura 4.3. Espectros Raman correspondientes al sistema KNL-NTS.



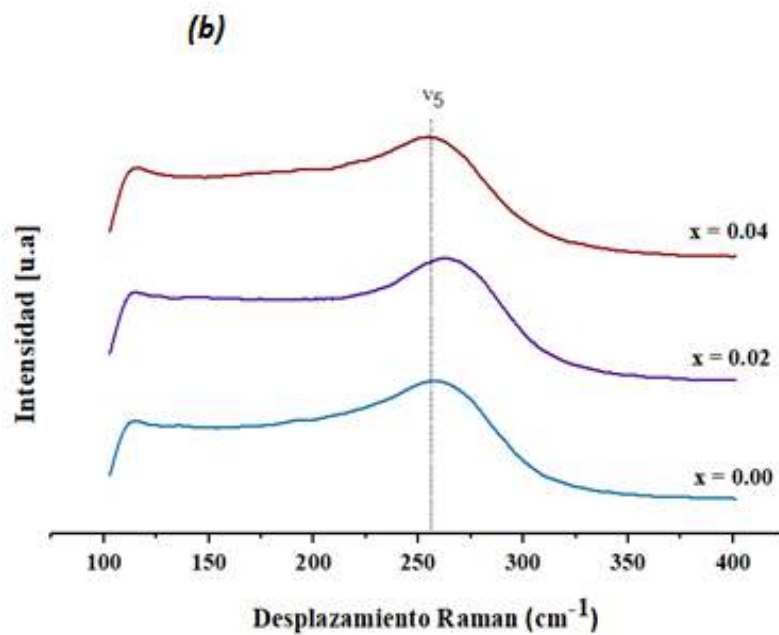


Figura 4.4. Ampliación del espectro Raman de las cerámicas KNL-NTS (a) Rango entre 500 y 700 cm^{-1} (b) Rango entre 100 y 400 cm^{-1}

Complementariamente, se llevó a cabo un estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de rayos X del distribuidor de energía (EDS) con el objetivo de analizar la distribución de tamaño de partículas, la morfología de las muestras y la existencia de algún tipo de heterogeneidad composicional que no fuese detectada en los patrones de difracción de rayos X. En la Figura 4.5 se muestran las micrográficas obtenidas mediante SEM de las piezas cerámicas con distinto contenido de Sb. Las mismas muestran la morfología típica de los sistemas basados en KNN, la cual consiste en granos cuboidales con una distribución de granos tipo bimodal, que revelan un límite de grano claro con superficies texturadas [54]. Se puede observar que el agregado de Sb en bajas concentraciones ($X = 0.02$) tiene el efecto de refinar los granos segregados, lo que se puede deber a que el dopante no llega a dispersarse sobre todo el material. Con el aumento en la concentración de Sb se aprecia una mejora en la distribución de los granos probablemente debido a la mejora en la dispersión del dopante.

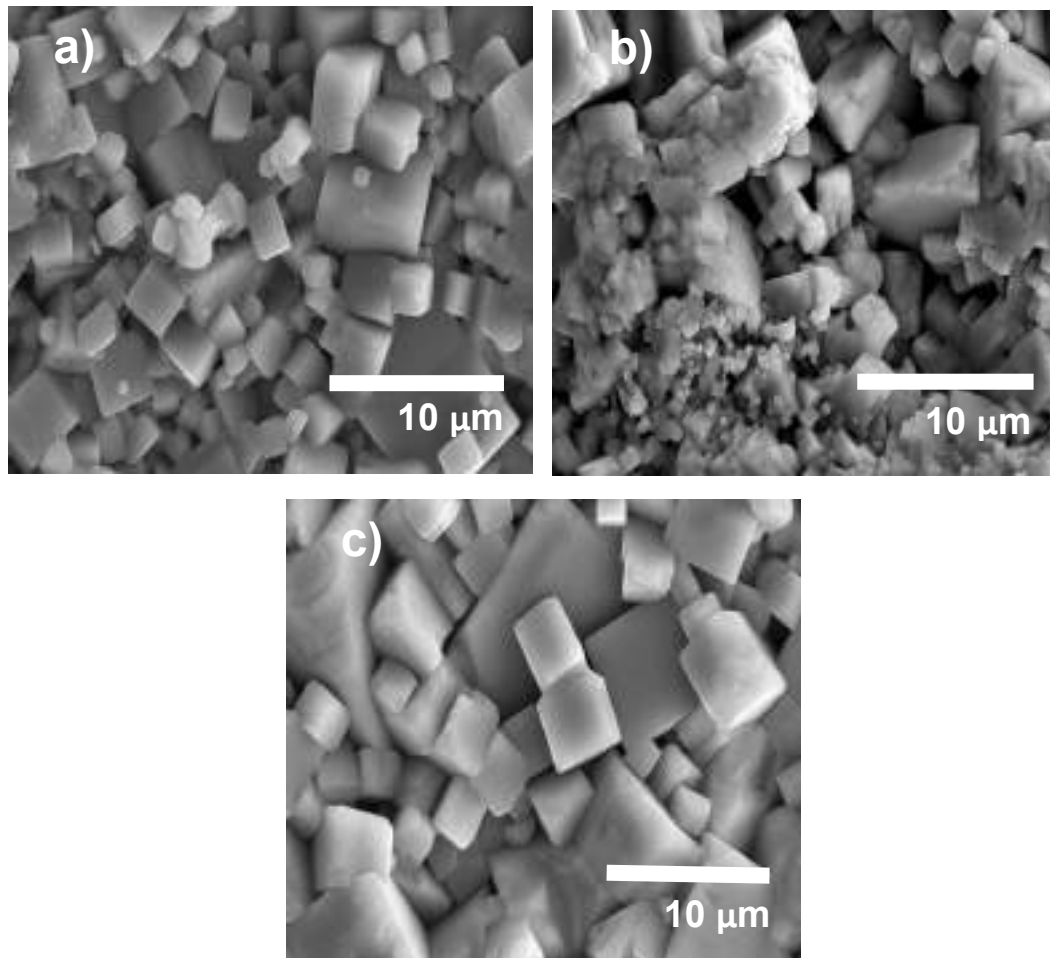


Figura 4.5. Micrografías de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las cerámicas con distinto contenido de Sb. (a) $x=0.04$, (b) $x=0.02$ y (c) $x=0.00$

La Figura 4.6 muestra el análisis EDS de las cerámicas ($X = 0, 0.02$ y 0.04), junto con los porcentajes en peso de la composición tomados en dos puntos de cada micrografía. Se aprecia que, en las composiciones analizadas sobre granos cuboidales con presencia de fase vítrea, existe una mayor concentración de Ta en detrimento de los cationes alcalinos (Na y K). Lo que sugiere que estas fases vítreas presentan pérdida de Na y K por evaporación a la temperatura de sinterizado [50].

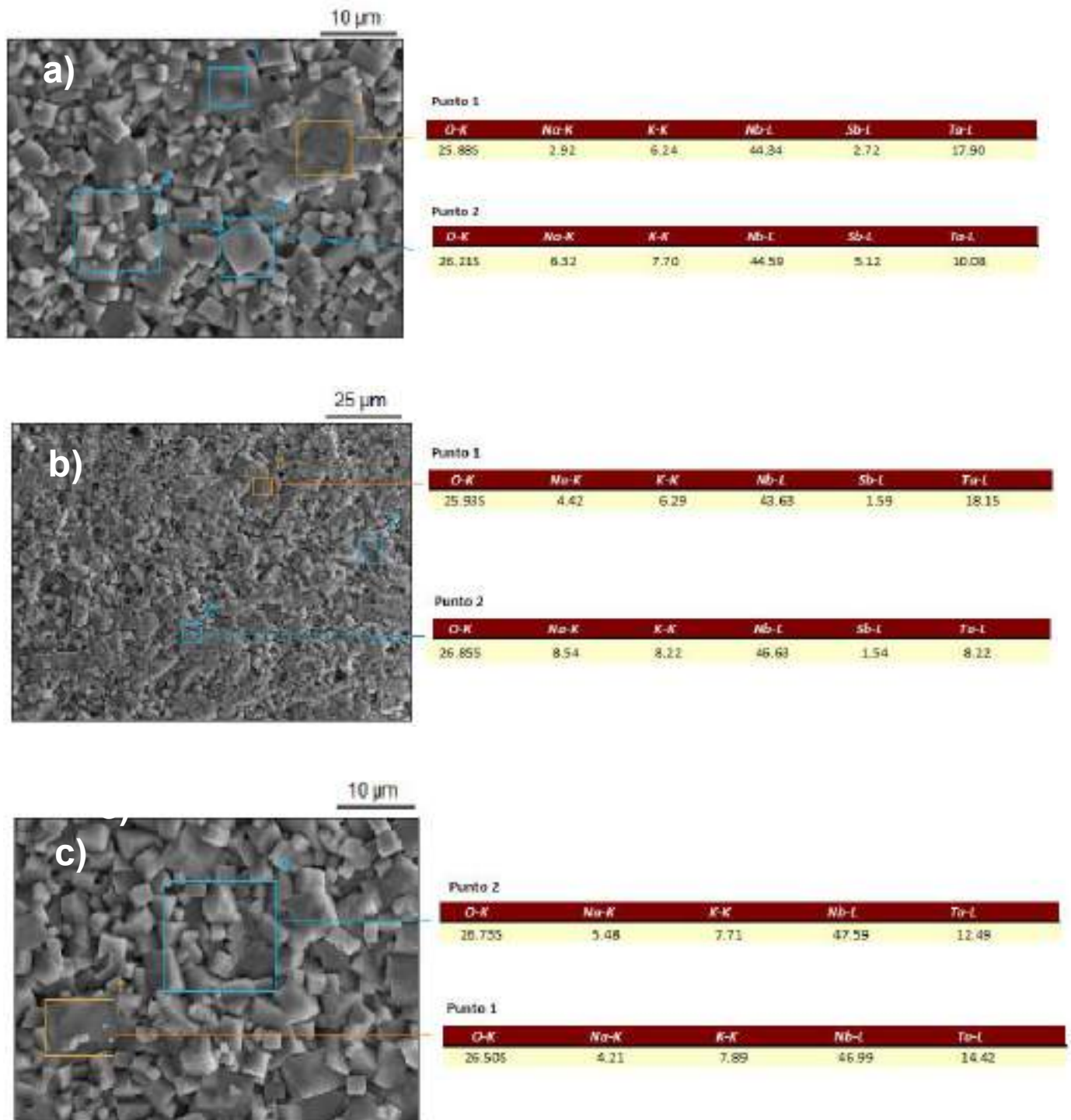


Figura 4.6. Análisis EDS de las cerámicas con distinto contenido de Sb. (a) $x=0.04$, (b) $x=0.02$ y (c) $x=0.00$

Finalmente, la Tabla 4.1 muestra los valores de densidad y porosidad de las muestras de KNL-N_{1-x}TS_x. Se aprecia que los valores de densidad son muy cercanos al valor teórico (4.62 g/cm³), [50], por lo que la densificación fue muy buena. No obstante, el incremento en el contenido de Sb hace que se obtengan piezas un poco más porosas y con una homogeneidad relativamente menor.

Composición	Densidad (g/cm ³)	Densificación (%)
0.00	4.57	98.82
0.02	4.56	98.64
0.04	4.55	98.52

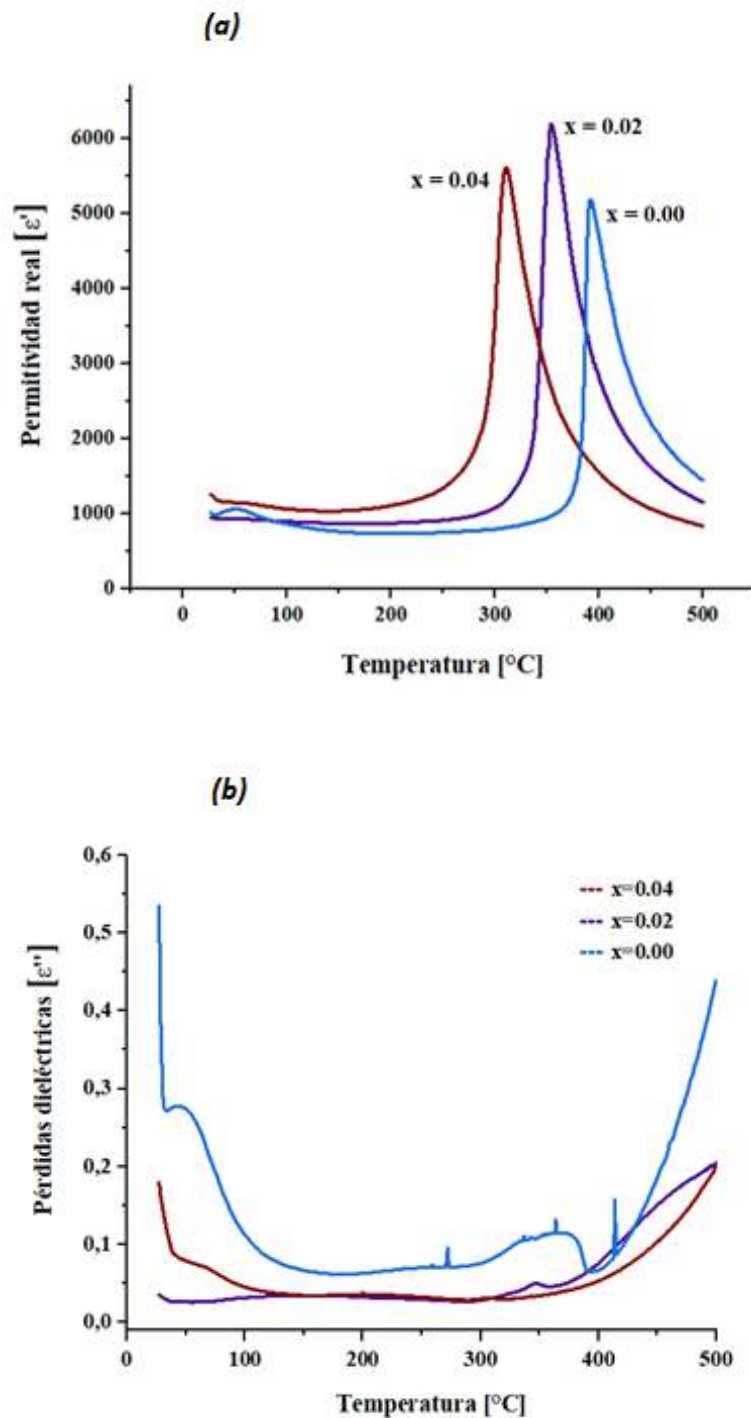
Tabla 4.1. Densidad y porcentajes de densificación de las pastillas de KNL-NTS en función del contenido de Sb. Densidad teórica 4.62 g/cm³

4.2.2. Caracterización eléctrica y ferroeléctrica

La constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas (10kHz) medidas en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 500 °C a una frecuencia de 10 kHz se representa en la Figura 4.7. Las curvas presentan una transición cercana a la temperatura ambiente que puede asignarse a la fase de transición ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}). La segunda transición observada entre los 300 y 400 °C muestran un máximo en la constante dieléctrica que corresponde a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, con simetrías cristalinas tetragonal-cúbica.

La temperatura de Curie (T_c) determinada por el máximo de la constante dieléctrica se desplaza hacia menores temperaturas con el aumento del contenido de Sb, siendo la temperatura característica del K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ es de 400 °C aproximadamente. Además, la transición de fase T_{O-T} sigue la misma tendencia. Se puede observar también que la incorporación de Sb provoca un ensanchamiento en el pico de la temperatura de Curie, lo que se puede deber a un aumento en el desorden de los cationes en la estructura perovskita [51].

Finalmente, el aumento en el contenido de Sb produce una disminución de las pérdidas medidas a temperatura ambiente y a una frecuencia de 10kHz.



En la Figura 4.8 se presentan los ciclos de histéresis de las muestras de KNL-N_{1-x}TS_x (X =0, 0.02 y 0.04) a temperatura ambiente y empleando un campo de saturación de 60 KV/mm (máximo campo eléctrico de polarización). Puede observarse, en todos los casos, ciclos de histéresis bien definidos y saturados [50]. En este sentido, la incorporación de Sb produjo un aumento del valor de campo coercitivo (E_c) y de la polarización remanente (Pr), además para los rangos de campo aplicados no se observa una diferencia significativa entre el sistema de composición x=0.02 y x=0.04.

Los resultados muestran que al aumentar el contenido de Sb se genera un mayor número de dominios efectivos que contribuyen a la polarización remanente. El aumento del E_c provoca que el material se “endurezca”, es decir, que el campo eléctrico externo necesario para mover los dominios sea mayor. Por otro lado, el aumento del Pr observado en los sistemas dopados con Sb es indicativo de que el número de dominios que conmutan en presencia del campo eléctrico y permanecen orientados en ausencia del mismo es mayor. Además, la evolución de la Pr está ligada con la tetragonalidad, lo cual es coherente con los resultados obtenidos por DRX, evidenciando que existe una correlación entre la Pr y la simetría cristalina de las cerámicas. [54].

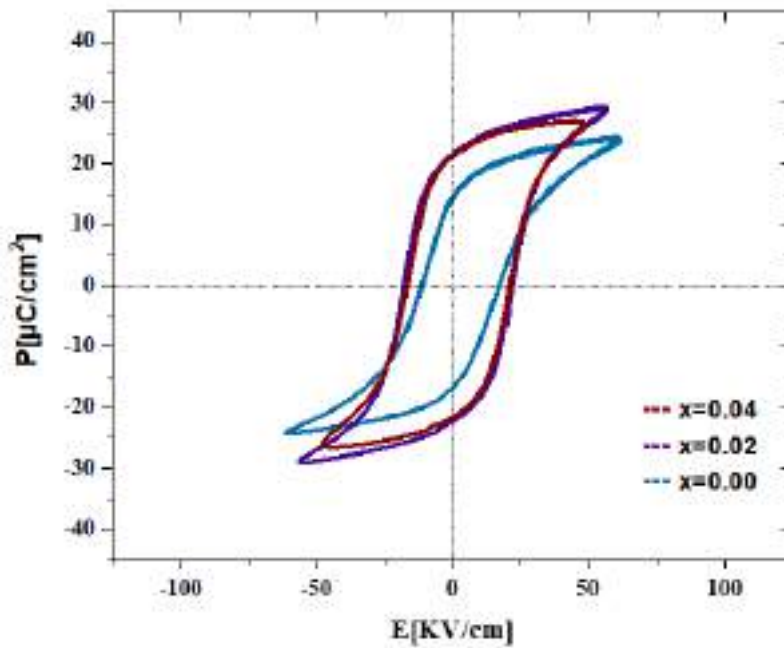


Figura 4.8. Ciclos de histéresis de las cerámicas de KNL-NTS medidos al mayor campo soportado por cada una.

Finalmente, la Tabla 4.2 presenta valores de constante piezoeléctrica (d_{33}), permitividad dieléctrica (ϵ'), tangente de pérdidas ($\tan(\delta)$), campo coercitivo (E_c) y polarización remanente (P_r) de las muestras. Se puede observar el Sb favoreció notoriamente las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del material, al incrementar la constante piezoeléctrica y dieléctrica, reducir las pérdidas dieléctricas e incrementar los campos coercitivos y la polarización de saturación.

Composición	d_{33} (pC/N)	ϵ'	$\tan(\delta)$	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
0.00	80	933.8	0.28	16.8	15.1
0.02	230	935.1	0.03	21.2	22.5
0.04	260	1211.2	0.08	21.1	22.4

Tabla 4.3. Constante piezoeléctrica (d_{33}), permitividad dieléctrica, (ϵ') tangente de pérdidas ($\tan(\delta)$), campo coercitivo (E_c), polarización remanente (P_r) de las muestras de KNN a 10kHz.

4.2.3. Cálculo de los parámetros piezoeléctricos

En la Figura 4.9 se muestra la curva de impedancia obtenida experimentalmente del sistema de composición X=0.04, el cual presentó las mejores propiedades.

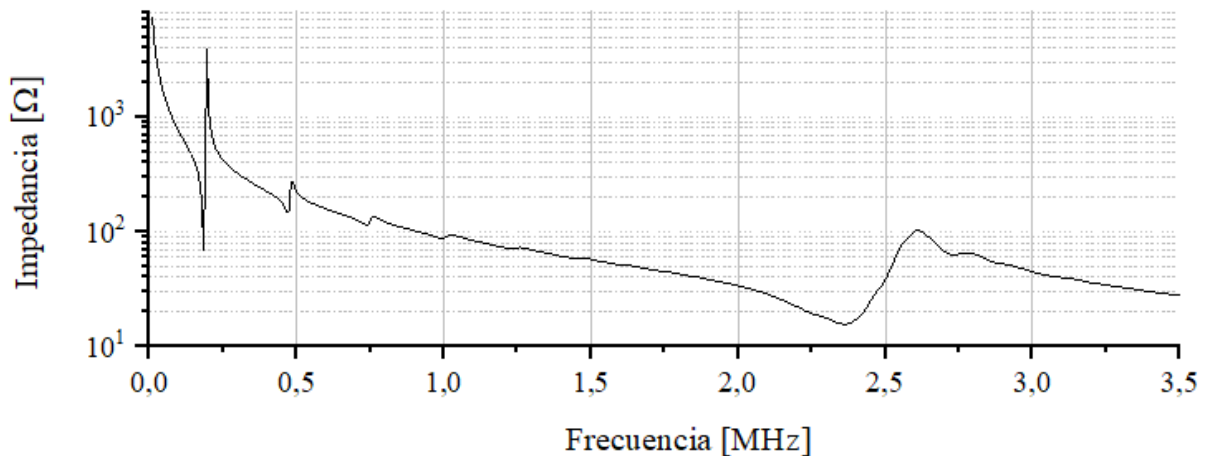


Figura 4.9. Curva de impedancia en función de la frecuencia

A partir de la misma, y según el procedimiento detallado en el capítulo anterior, se obtuvieron los siguientes parámetros piezoeléctricos:

$$\rho = 4,27 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$$

$$C_{11} = 127 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad e_{15} = 11 \text{ C/m}^2$$

$$C_{21} = 64,9 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad e_{31} = -2,3 \text{ C/m}^2$$

$$C_{31} = 63,6 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad e_{33} = 14,5 \text{ C/m}^2$$

$$C_{33} = 127 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad \varepsilon_{11}^s / \varepsilon_0 = 999$$

$$C_{44} = 27,1 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad \varepsilon_{33}^s / \varepsilon_0 = 868$$

Estos parámetros son similares a los reportados en bibliografía para KNL-NTS y se utilizarán en el Capítulo 5 para modelar, por elementos finitos, un motor piezoeléctrico lineal.

4.3. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sobre las cerámicas de $\text{KNL-N}_{1-x}\text{TS}_x$ para $x = 0, 0.02$ y 0.04 ; muestran que el Sb juega un rol fundamental en la consolidación de las propiedades piezoeléctricas en el sistema KNL-NTS desarrollado por Saito y col. Observándose características comparables a un PZT tradicional, con valores de d_{33} y ciclos de histéresis similares a las de un material piezoeléctrico duro, lo cual es un efecto positivo para el funcionamiento del motor. Asimismo, el valor de d_{33} obtenido se encuentra dentro del orden de la constante piezoeléctrica reportado por Saito y col y Rubio y col para el KNL-NTS procesado en condiciones similares (reacción en estado sólido). Además, las cerámicas presentaron buena morfología y un alto grado de densificación, sin apreciarse por DRX presencia de fases secundarias.

Finalmente, se pudo determinar una concentración de 0.04% mol de Sb fue la que registro las mejores propiedades. Los cambios estructurales se reflejan en un corrimiento de las temperaturas de transición ferro-paraeléctrica y ortorrómbica-tetragonal, y una reducción de las pérdidas medidas a temperatura ambiente.

Capítulo V

Análisis por Elementos Finitos de
la cerámica KNL-NTS para su aplicación
en un motor piezoeléctrico

CAPÍTULO V

5. INTRODUCCIÓN

Los motores piezoeléctricos lineales se pueden dividir entre motores resonantes y no resonantes. Los motores resonantes aprovechan algún modo de resonancia de la geometría del motor para conseguir mayores desplazamientos y mayores prestaciones, por lo que su eficiencia es mayor que la de los motores no-resonantes [55].

Un motor piezoeléctrico con desplazamientos lineales está limitado a la máxima deformación del cristal, que son cientos de nanómetros. Para lograr obtener un movimiento de algunos milímetros se utilizan motores piezoeléctricos en un modo de movimiento conocido como *slip-stick*. [56] Este aprovecha su propiedad de expansión y contracción originada en la aplicación de un campo eléctrico, y la diferencia entre los coeficientes de fricción dinámico y estático presentes en el acople mecánico, en la Figura 5.1 se muestra un esquema que explica el efecto.

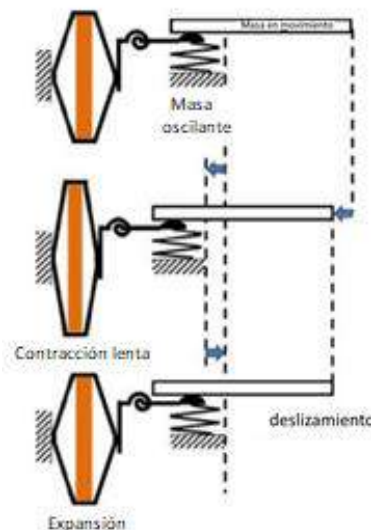


Figura 5.1. Esquema de un motor piezoeléctrico de configuración *slip-stick*

Los motores que utilizan esta configuración se alimentan con señales asimétricas. En la parte lenta de la señal de excitación el motor desplaza la carga que se mantiene pegada al motor porque la fuerza aplicada no supera la fricción estática (*stick*). En la parte rápida de la señal, el cristal se deforma rápidamente y la carga se desliza con un movimiento gobernado por el coeficiente de fricción dinámica (*slip*). La velocidad con que se desplaza la carga mecánica depende de las constantes piezoeléctricas, la tensión aplicada, y la frecuencia y asimetría de la señal de excitación. Para que el movimiento de la carga tenga el sentido contrario, basta con invertir temporalmente la secuencia, es decir, aplicar primero una señal rápida, y luego una señal lenta. Luego, cuando no se alimenta, mantiene la carga mecánica en posición estática.

En este capítulo se analiza por elementos finitos la configuración propuesta de un motor piezoeléctrico resonante del tipo *stick-slip* (ver Figura 5.5), empleando los parámetros piezocerámicos de cerámicas piezoeléctricas tipo KNL-NTS determinadas en el capítulo anterior.

5.1. ANÁLISIS POR ELEMENTOS FINITOS DE LA CERÁMICA BASE KNL-NTS PARA SU APLICACIÓN EN UN MOTOR PIEZOELÉCTRICO

En este caso se realizará un análisis comparativo en la implementación de una cerámica de PZT y KNL-NTS, mediante análisis modales y armónicos, para ser utilizada en el montaje del motor piezoeléctrico.

Los parámetros requeridos para la cerámica KNL-NTS fueron determinados en el capítulo anterior, Sección 4.2.3, y la geometría del motor escogida es la representada en la Figura (5.4,5.5) (configuración tipo *stick-slip*). Para el caso del PZT, los datos fueron obtenidos de la bibliografía y corresponden a un PZT PIC-181 [57] :

$$\rho = 7,9 \cdot 10^3 \text{ g/cm}^3$$

$$s_{11}^E = 12 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad d_{31} = -150 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$s_{21}^E = -4 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad d_{33} = 325 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$s_{31}^E = -5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad d_{15} = 480 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$s_{33}^E = 15 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad \varepsilon_{11}^S / \varepsilon_0 = 1401$$

$$s_{44}^E = 39 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad \varepsilon_{33}^S / \varepsilon_0 = 1225$$

Debido a que los parámetros de la cerámica de PZT son S_{ij} , d_{ij} y ε_{ij} , el programa Oofelie permite usar la forma *deformación-carga* para las relaciones constitutivas. Estas son:

$$\{S\} = [S_E] \{T\} + [d]^T \{E\} \quad (5.1)$$

$$\{D\} = [d] \{T\} + [\varepsilon_T] \{E\} \quad (5.2)$$

Escribiendo las Ecuaciones (5.1,5.2) de forma matricial, se obtiene,

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{21}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{31}^E & s_{32}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{32} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

Para el análisis se tomó una placa piezocerámica como la que se muestra en la Figura 5.2, con el objetivo de reproducir el comportamiento observado en referencia [57]. La placa es rectangular de dimensiones (X,Y,Z) de 60x9x28mm. Las dos caras planas ubicadas en Y=0 mm y en Y=-9 mm se encuentran

restringidas en el eje Y de modo que la placa se deforme en el plano, además están polarizadas en esa dirección.

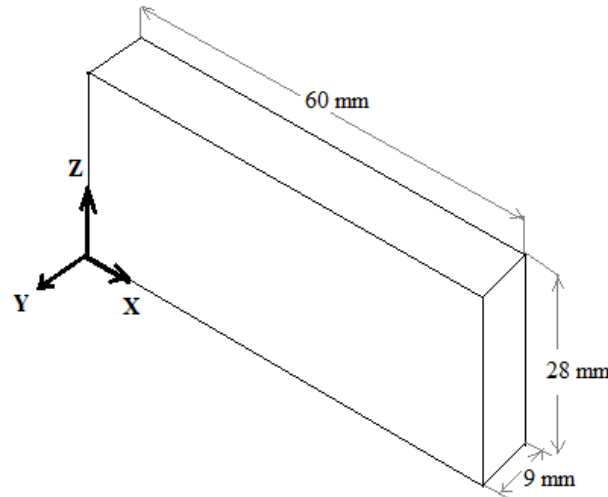


Figura 5.2. Placa piezocerámica con sus dimensiones

Luego se realizó un análisis de convergencia de malla a partir del análisis modal. El tamaño de elemento que se tomó fue de 1.3mm debido a que se puede observar que en ese rango de tamaño la frecuencia de oscilación se encuentra en torno a los 60 KHz. Para tamaños de malla más pequeños los tiempos de análisis resultaron muy altos.

Tamaño de malla (mm)	Frecuencia (Hz)
2,4	62110,08
2,3	61095,06
2	60886,00
1,8	61319,00
1,6	60433,43
1,5	60524,36
1,4	60714,30
1,3	60215,23
1,2	60104,48
1,1	60049,60
1	59978,99
0,8	59659,79
0,7	59798.04

Tabla 5.1. Valores de frecuencia tomados con distintos tamaños de malla

La malla elegida para realizar el MEF se muestra en la Figura 5.3.

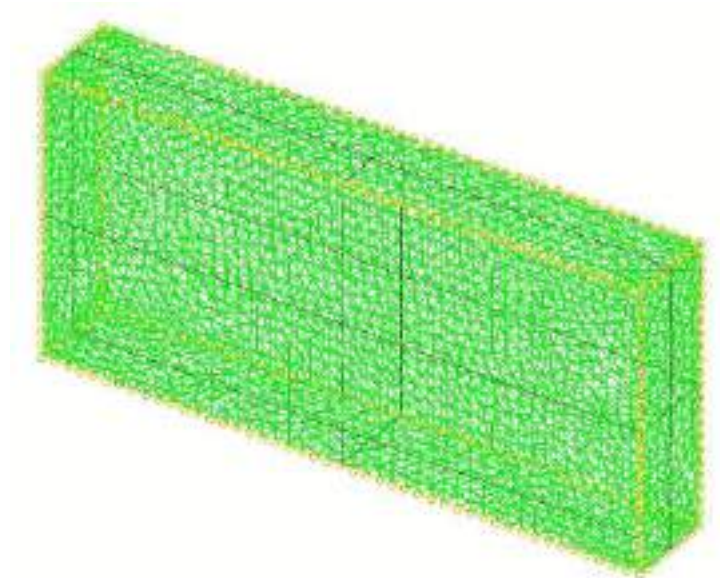


Figura 5.3. Placa piezocerámica con mallado

El actuador consiste en una placa piezocerámica de tamaño $L \times W \times 0.5L$ (X , Y , Z), polarizada en la dirección Y . Las dos caras grandes están cubiertas por electrodos, en la parte delantera se encuentran los dos electrodos excitadores y cada uno cubre la mitad de la superficie, mientras que la superficie posterior tiene un único electrodo que sirve de drenaje. En uno de los bordes largos de la placa hay un empujador, hecho de óxido de aluminio. La parte móvil del motor (el deslizador) es presionada contra el empujador.

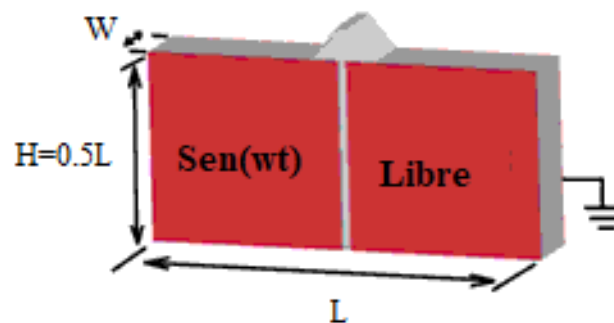


Figura 5.4. Actuador ultrasónico piezocerámico

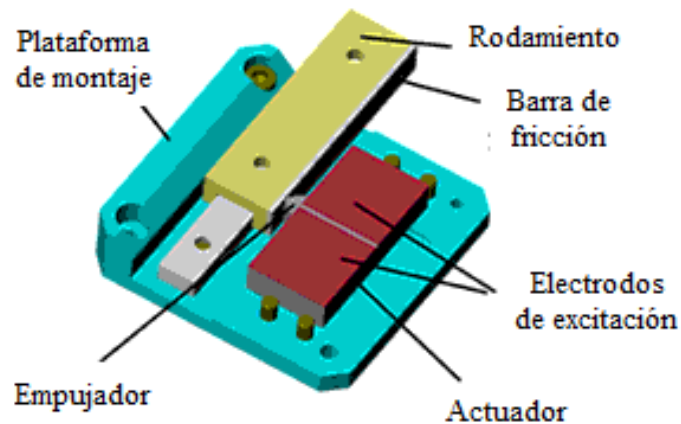


Figura 5.5. Diseño básico de la traslación accionada por el piezoconductor.

El funcionamiento del nuevo motor se basa en la excitación asimétrica de la placa piezocerámica en un modo resonante especial que consiste en una onda de extensión estacionaria bidimensional, debido a la oscilación asimétrica, el empujador se mueve a lo largo de una trayectoria en línea recta. El mismo se excita con una tensión sinusoidal aplicada a uno de los electrodos de excitación mientras el otro electrodo flota. Como resultado de esta excitación, el empujador proporciona microimpulsos a muy alta frecuencia, impulsando el deslizador. Para cambiar la dirección del movimiento, se excita el otro electrodo y se deja flotar el primero. Esto cambia la trayectoria del empujador en 90° , de modo que impulsa el deslizador en la dirección opuesta.

La Figura 5.6 muestra los resultados del análisis armónico en cuatro fases específicas de oscilación utilizando un modelo MEF del actuador y el software de análisis Oofelie. Las propiedades utilizadas para esta demostración fueron las de la cerámica de PZT mencionada anteriormente.

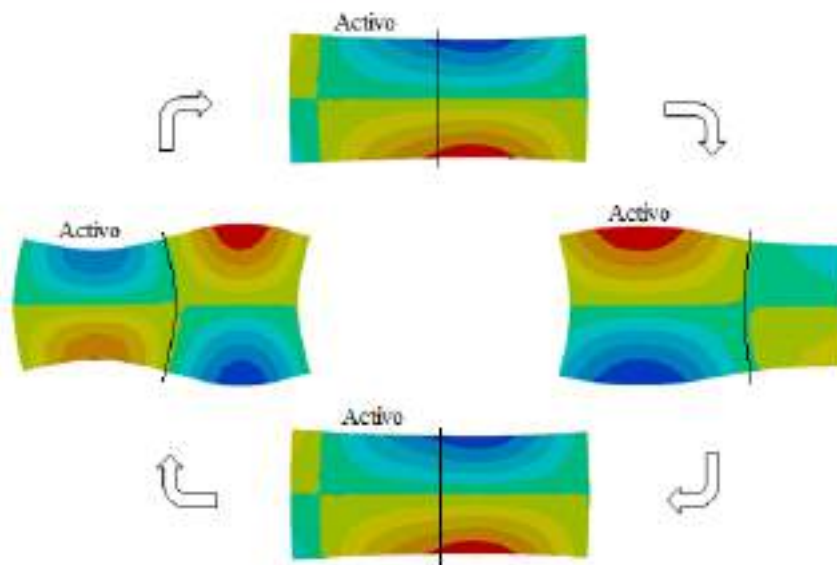


Figura 5.6. Simulación mediante el MEF

La Figura 5.7 muestra los resultados de un análisis modal de la placa piezocerámica de dimensiones X, Y, Z de 60x9x28 mm, polarizada en la dirección Y (9mm) y con electrodos cubriendo completamente las dos caras. Mientras que la Figura 5.8 muestra las características de amplitud para los puntos del borde superior de la placa en función de su posición en X.

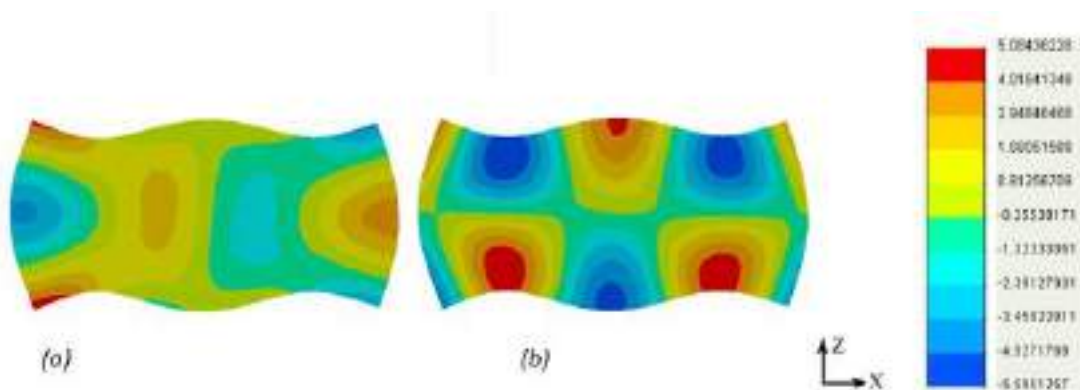


Figura 5.7. (a) X-Desplazamiento nodal (b) Z-Desplazamiento nodal

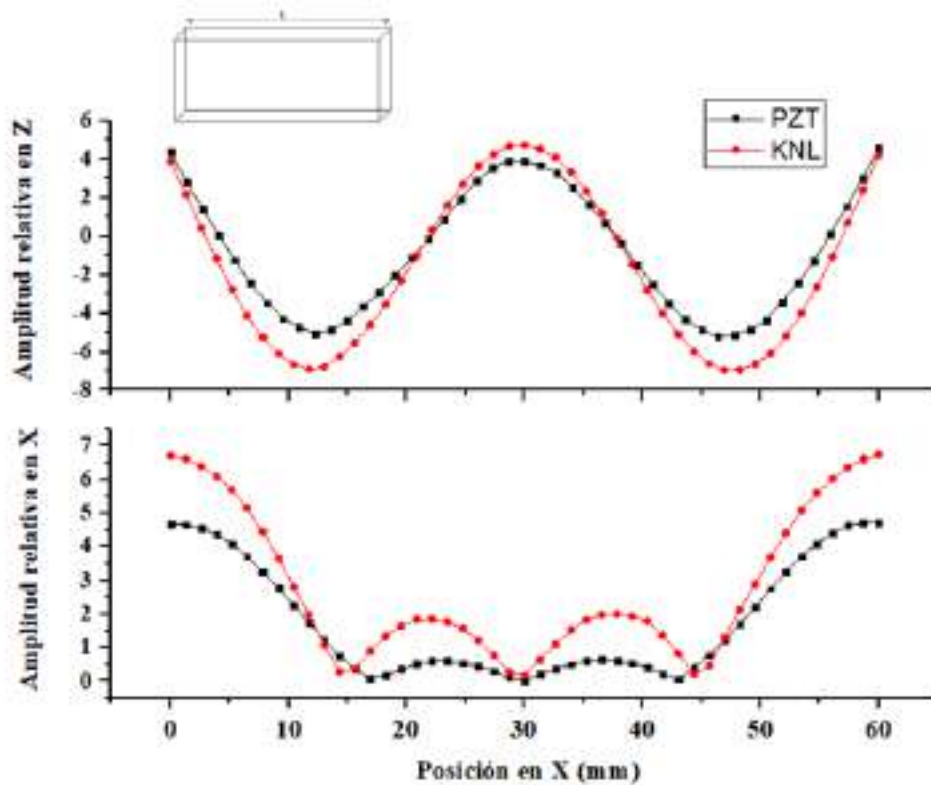


Figura 5.8. Amplitud relativa de la cara superior obtenida mediante el MEF

Se puede observar que las mayores velocidades de oscilación en la dirección Z se encuentran en el centro de los lados largos ($X = L/2$ y $Z = H$). La velocidad de oscilación en la dirección X en este punto es cero, lo que significa que este punto medio oscila en una línea recta vertical. La frecuencia de resonancia de este modo es de 60 kHz para el caso de PZT y de 81 kHz para el KNL-NTS. Lo que implica que el motor de KNL-NTS puede llegar a tener mayor velocidad.

La Figura 5.9 muestra una simulación del MEF de la distribución de la amplitud de oscilación de los puntos, así como una representación de sus trayectorias, en función de la posición a lo largo del lado largo de la placa piezocerámica (L en la Figura 5.8).

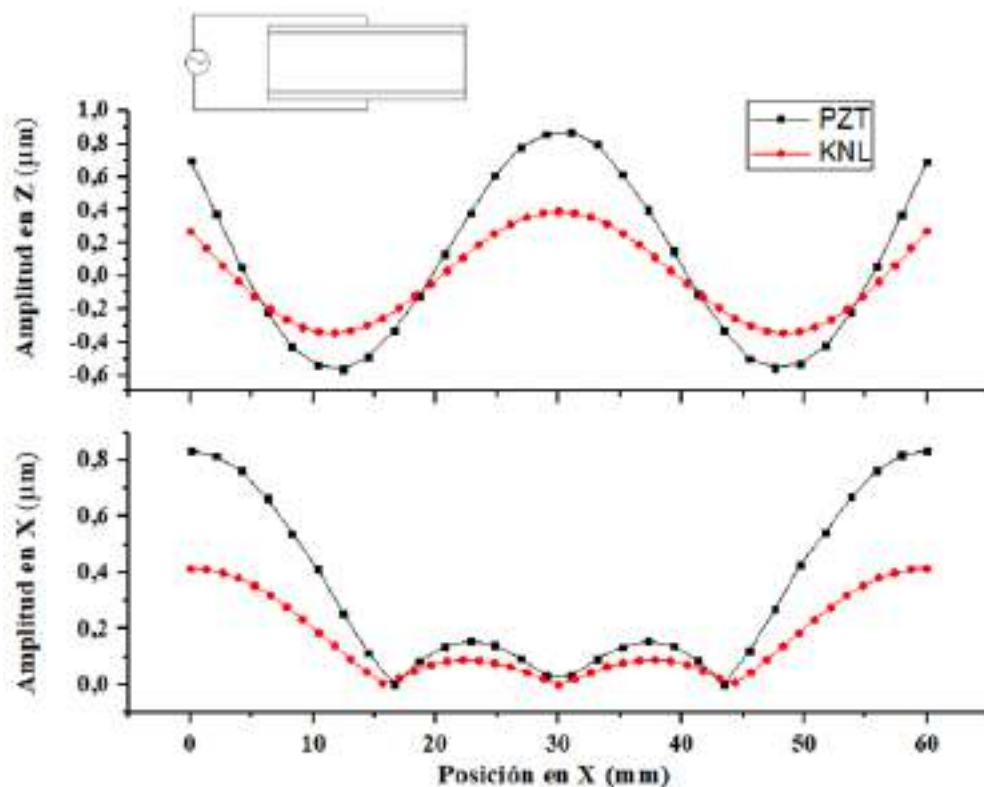


Figura 5.9. Desplazamiento de la cara superior obtenido mediante el MEF para el caso de potencial aplicado en toda la placa.

Las simulaciones se realizaron en una placa piezocerámica de dimensiones X, Y, Z de $60 \times 9 \times 30 \text{ mm}^3$, polarizada en la dirección Y (9mm) y con electrodos cubriendo completamente las dos caras. Las frecuencias de resonancia son de 62 kHz y 84 kHz para PZT y KNL-NTS respectivamente.

Para obtener un movimiento deslizante con el empujador en el centro ($X = L/2$, $Z = \text{Altura}$) es necesario aumentar el desplazamiento X en ese punto, y se debe disponer de un mecanismo para invertir la fase entre el desplazamiento X y Z en 180° . Esto se consigue excitando la onda estacionaria en dirección X de forma asimétrica. Para lograrlo, se corta verticalmente el electrodo de excitación en dos electrodos, donde cada uno cubre sólo la mitad de la superficie XZ. Durante el funcionamiento, sólo se excita uno de estos dos electrodos, mientras que el otro se deja flotando.

Finalmente, la Figura 5.10 muestra la simulación del FEM y los valores medidos resultantes de esta excitación asimétrica del modo en una placa piezocerámica de $60 \times 9 \times 30 \text{ mm}^3$. Esta es la técnica de excitación utilizada para el

nuevo actuador. El diagrama muestra la reducción de las amplitudes X en el lado excitado de la placa y su aumento simultáneo en el otro lado. Además, la onda estacionaria en la dirección X se desplaza hacia el electrodo de excitación, como se ve en las líneas de nodo desplazadas (comparar Figura 4.8 y Figura 4.9). El desplazamiento de la onda estacionaria en la dirección X da lugar a un aumento de las amplitudes de desplazamiento X en el centro de la placa. La frecuencia obtenida es de 63 kHz para el caso de PZT y de 86 kHz para el KNL-NTS. Mientras que la amplitud máxima para el PZT es $0.6 \mu\text{m}$ y $0.2 \mu\text{m}$ para el KNL-NTS. Lo que implica que la cerámica libre de plomo presenta menores deformaciones y probablemente menor potencia mecánica.

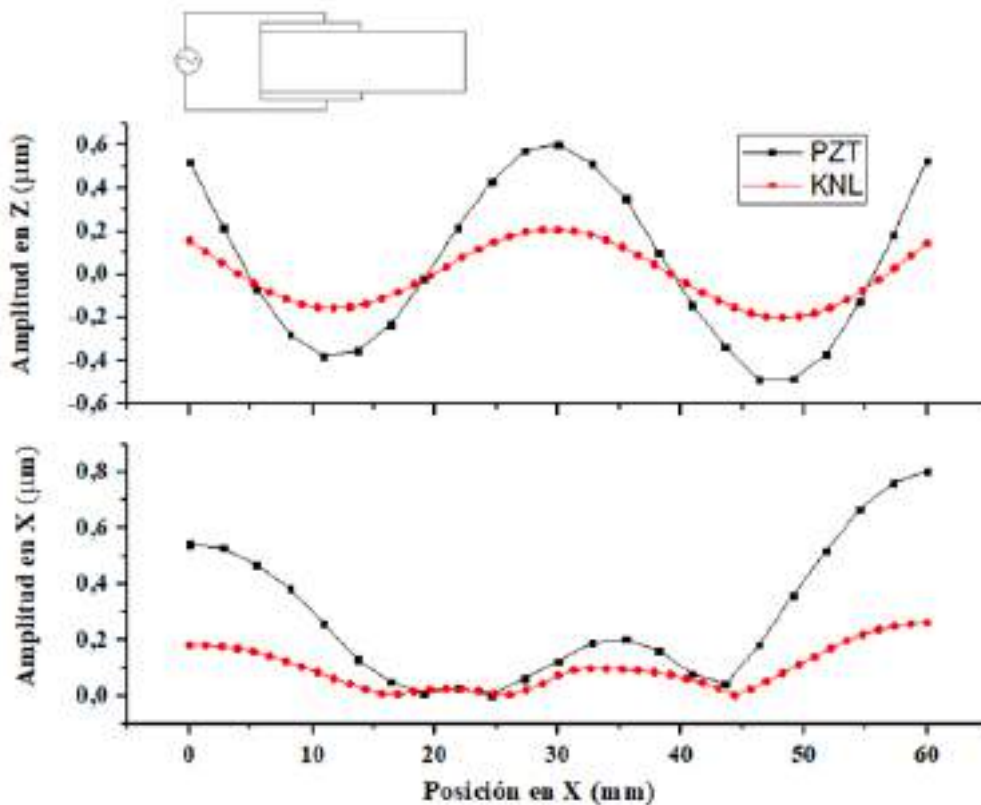


Figura 5.10. Desplazamiento de la cara superior obtenido mediante el MEF para el caso de potencial aplicado en la mitad de la placa.

5.2. CONCLUSIONES

En este capítulo se analizó y comparó con una cerámica de PZT, el comportamiento de un motor piezoeléctrico resonante basado en cerámicas libre de plomo tipo KNL-NTS sinterizada por reacción en estado sólido, caracterizada por espectroscopía de impedancia y parametrizada por elementos finitos.

Los resultados mostraron que para el caso del KNL-NTS es posible lograr el desplazamiento de la onda estacionaria que permite el funcionamiento de este nuevo actuador. Mediante el análisis modal, se puede observar que existe un modo de vibración que respeta la forma buscada. Además, a partir del análisis armónico, se pudo calcular el desplazamiento de la placa y la frecuencia de oscilación. En comparación con la cerámica de PZT, el KNL-NTS presenta una frecuencia de resonancia mayor para la misma forma, pero aproximadamente la mitad de los valores de desplazamiento. Lo que implica que puede servir para conformar motores más veloces, pero también de menor potencia que aquellos contruidos a partir de PZT.

Capítulo VI

Conclusiones y
trabajo a futuro

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO A FUTURO

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos para el sistema KNL-NTS sintetizado empleando diferentes contenidos de Sb y el análisis de elementos finitos para determinar los parámetros piezoeléctricos y el comportamiento electromecánico de un motor lineal tipo *stick-slip*, podemos afirmar las siguientes conclusiones:

- Se logró obtener una cerámica base KNL-NTS empleando concentraciones de 0.04%mol de Sb, con propiedades similares a la de formulaciones similares reportadas en la bibliografía y comparables a algunas formulaciones de PZT.
- El adecuado método de síntesis permitió que no se observaran fases secundarias que puedan influir en las propiedades de los sistemas estudiados. Esto también se vio reflejado en la morfología y en el grado de densificación.
- Se pudo demostrar que el Sb tiene un rol fundamental en el sistema. Siendo además un catión importante para reducir la temperatura de Curie y mejorar las propiedades piezoeléctricas. Los valores de d_{33} y los ciclos de histéresis obtenidos corresponden a un material piezoeléctrico duro, lo cual es positivo para el funcionamiento del motor.
- Se pudo aplicar un modelo de elementos finitos para interpretar el comportamiento del material piezoeléctrico. Se realizó la validación del Software utilizado mediante la comparación con un trabajo de referencia, mostrando resultados acordes tanto de frecuencia como de desplazamiento.

- A partir del MEF se pudo construir un modelo que represente un motor de tipo *stick-slip*. Además, la respuesta del modelo para el PZT coincidió con la reportada en bibliografía.
- Los resultados mostraron que el material libre de plomo presenta frecuencias similares a las reportadas por el PZT, pero los valores de deformación en función del campo fueron aproximadamente la mitad en el KNL-NTS que en el PZT. Esto puede generar que los motores construidos en base a KNL-NTS tengan una velocidad de operación diferente y menos potencia que los motores comerciales basados en PZT.

6.2. TRABAJO A FUTURO

El trabajo realizado es de gran interés tecnológico y medioambiental, debido a la necesidad de sustituir el plomo como material piezoeléctrico y la importancia tecnológica que tienen los motores piezoeléctricos para el desarrollo de actuadores y posicionadores de alta precisión.

Los resultados obtenidos experimentalmente para el sistema de KNL-NTS y el análisis mediante el MEF, muestran que este material puede ser un sustituto a las cerámicas PZT para construir motores resonantes. No obstante, es necesario, a partir del modelo y el material, construir un motor piezoeléctrico lineal con la configuración analizada, además de diseñar la electrónica y los elementos de control para poder operarlo. Por lo que el trabajo futuro, a partir de este modelo, planea diseñar la electrónica y construir un prototipo funcional.

1. K.-S. Moon, D. Rout, H.-Y. Lee, and S.-J. L. Kang, *J. Cryst. Growth*, (2011).
2. S. Chen, X. Dong, T. Zeng, Y. Zhang, and C. Mao, *Ferroelectrics* (2008).
3. Fabiola Andrea Prado Espinosa, Desarrollo de cerámicos relaxores pertenecientes al sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, (2019).
4. K. Uchino *Advanced Piezoelectric Materials* (Elsevier, 2017).
5. Frutos y J. F. Fernández, *Introducción a la Electrocerámica*, Cap. 5, págs 5.1 –5.10. Programa CYTED. Red VIII-F (Materiales Electrocerámicos) y Proyecto PI-VIII-13 (PROALERTA) (2003).
6. W. Li, D. Su, J. Zhu and Y. Wang, Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics, *Solid State Comm.* 131, 189, (2004).
7. H. S. Shulman, D. Damjanovic and N. Setter, Niobium doping and dielectric anomalies in bismuth titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 528, (2000).
8. L. Jin, F. Li, and S. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 1 (2014).
9. J. Anthoniappen, C. S. Tu, P.-Y. Chen, C.-S. Chen, Y. U. Idzerda, and S.-J. Chiu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 3495 (2015).
10. A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5th Ed. Oxford Science Publications, (1984).
11. H. D. Megaw, *Crystal structures, a working approach*, Ed. Saunders (1973).
12. W. Li, D. Su, J. Zhu, and Y. Wang, *Solid State Commun.* 131, 189 (2004)
13. É. Bévilion and G. Geneste, *Phys. Rev. B* 75, 214106 (2007).
14. K. Miura, M. Azuma, H. Funakubo, K. Miura, M. Azuma, and H. Funakubo, *Materials (Basel)*. 4, 260 (2011).
15. T. Kimura, T., Chazono, H., & Yamaguchi, *Multilayer Ceram. Devices* (1986).
16. F. Rubio-Marcos, *Estudio de Materiales Cerámicos Basados En El Sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: Relación Entre La Estructura y Las Propiedades Eléctricas* (2009).
17. K. T. P. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics* (2010).
18. F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New.York, (1962).
19. M. Kosec and D. Kolar, On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3 , *Mat. Res. Bull.* 50, 335-340 (1975).

20. A. Reisman and F. Holtzberg, Phase Equilibria in the System $K_2CO_3-Nb_2O_5$ by the Method of Differential Thermal Analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2115 (1955).
21. H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, and K. Hiribuchi, Microstructural evolution of crystalline-oriented $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics with a sintering aid of CuO, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1951-1956 (2006).
22. P. Bomlai, P. Sinsap, S. Muensit, S. J. Milne, Effect of MnO on the phase development, microstructures, and dielectric properties of $0.95Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3-0.05LiTaO_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, (2008).
23. F. Rubio-Marcos, M. G. Navarro-Rojero, J. J. Romero, J. F. Fernández, Effect of ZnO on the Structure, Microstructure and Electrical Properties of KNN-modified piezoceramics (2009).
24. R. Singh, K. Kambale, A. R. Kulkarni, and C. S. Harendranath, *Mater. Chem. Phys.* 138, 905 (2013).
25. Christian Pithan, Yosuke Shiratori, Jürgen Dornseiffer, Franz-Hubert Haegel, Arnaud Magrez and Rainer Waser, Microemulsion mediated synthesis of nanocrystalline $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ powders, *Journal of Crystal Growth.* 280, 191-200 (2005).
26. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Mater. Lett.* 59, 241-245 (2005).
27. J. S. Song, S. J. Jeong, I. S. Kim, D. S. Lee and E.C. Park, Piezoelectric and Dielectric Properties in Grain Oriented $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$ Ceramics Piezoelectric and Dielectric Properties in Grain Oriented $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-BaTiO_3$ Ceramics, *Ferroelectrics*, 338, (2006).
28. S. T. Boden, *The Phase Rule and Phase Reactions*, Macmillan, London, pp 48 and 167, (1945).
29. Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu, Phase transitional behavior in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-LiTaO_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 90, (2007).
30. Cohen, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* 136 (1992).
31. D Mesonero-Romanos y col, *Jornadas de Automática*, Ciudad Real (2004).
32. P. Smithmaitrie y col, *Mech. Syst. Signal Process.*, 21 (2007).
33. A. E. Harby, A. E. Hannora, and M. M. El-Desoky, *J. Alloys Compd.* (2019).

34. D. Sun y col, *Microelectron. Eng.*, 86 (2009).
35. Eduardo Frías Valero, *Aportaciones al estudio de las máquinas eléctricas mediante la aplicación del método de los elementos finitos*. Departamento de ingeniería eléctrica UPC (2004)
36. Blanca Delgado Palacios, *Análisis mediante el MEF de la protección de los conductores en autobuses*, Universidad politécnica de Madrid (2016).
37. Jenkins, R. y Snyder, R.L., *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York., 7, (1996).
38. Suryanarayana, C. y Norton, M.G., *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, New York, (1998)
39. J. W. Edington, *Practical electron Microscopy in Materials Science*. Ed., Mac Millan, Philips Technical Library (1975).
40. Alejandro López Rivera, *Desarrollo de una aplicación para el análisis de estructuras piezoeléctricas usando el Método de Elementos Finitos*, Universidad Autónoma de Occidente, Santiago de Cali (2017).
41. Tirupathi R. Chandrupatla, Ashok D. Belegundu, *Introduction to Finite Elements in Engineering*, Rowan University Glassboro, New Jersey (2012).
42. Cardona A, Klapka I, Gérardin M., *Design of a new finite element programming environment*. *Eng Comput.* (1994).
43. Fuxu Li, Guangji Li, *Application of ANSYS APDL in the Design of Piezoelectric Transducer*, Haiquan Road, Fengxian District, Shanghai, China (2015).
44. Mariana del Castillo Larumbe, *Identificación de parámetros en el modelo piezoeléctrico a partir de medidas de impedancia eléctrica*, Universidad de la República, Montevideo (2020).
45. R. Wang, R.J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, T. Sekiya and M. Itoh, *Phase Diagram of the $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-ATiO}_3$ Solid Solution*, *Ferroelectrics*, 336, (2006)
46. Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato, *$(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics*, *Mater. Lett.* 59, (2005) .
47. M. Matsubara, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo and S. Hirano, *"Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) $(\text{NbTa})\text{O}_3$ Ceramics"*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, (2005).

48. Y. Chang, Z. Yang, L. Xiong, Z. Liu and Z. Wang, Phase Structure, Microstructure, and Electrical Properties of Sb-Modified (K, Na, Li) (Nb, Ta) O₃ Piezoelectric Ceramics J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008).
49. D. Lin, K. W. Kwok , K. H. Lam and H. L. W. Chan, Structure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ –LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics. J. Appl. Phys, 101 (2007).
50. Fernando Rubio Marcos, Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas. Universidad autónoma de Madrid. Madrid (2009)
51. Qian Zhang, Bo-Ping Zhang, Hai-Tao Li, Peng-Peng Shang ,Effects of Sb content on electrical properties of lead-free piezoelectric [(Na_{0.53}5K_{0.48}O)0.942Li_{0.058}](Nb_{1-x}Sb_x)O₃ ceramics. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, , China (2002).
52. F. Bortolani, A. del Campo, J. F. Fernandez, F. Clemens, and F. Rubio-Marcos, Chem. Mater. 26, (2014).
53. F. Rubio-Marcos, P. Marchet, J. J. Romero, and J. F. Fernández, J. Eur. Ceram. Soc. 31, (2011).
54. Brenda Carreño-Jiménez, Effect of antimony content on electrical and structural properties, Colombia (2013).
55. José F. Fernández, Comparación entre sistemas electrocerámicos de desplazamiento mecánico. Motores y actuadores piezoeléctricos, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, España (2011).
56. Xiang Li, Ranchao Wu, Modeling and analysis of stick-slip motion in a linear piezoelectric ultrasonic motor considering ultrasonic oscillation effect, China, (2016)
57. Ultrasonic Piezoelectric Actuator for Nanopositioning, The Design and Operation of Ultrasonic Nanopositioners, (2006).